

Επιφάνεια Βιοϋλικών

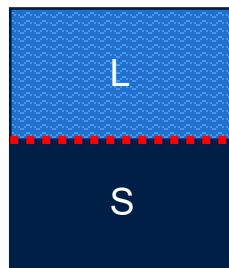
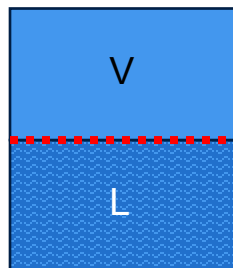
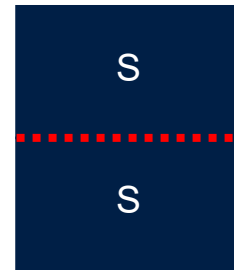
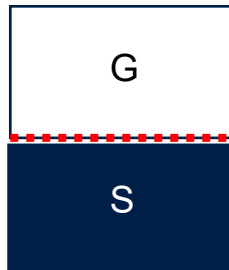
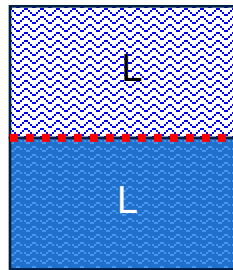
4



Από τι σχηματίζεται μια επιφάνεια

Μια **επιφάνεια** αλληλεπίδρασης είναι η συνοριακή περιοχή μεταξύ δύο γειτονικών σωμάτων.

Αναγνωρίζουμε ως επιφάνειες τα (S/G), (S/L) και (L/V)

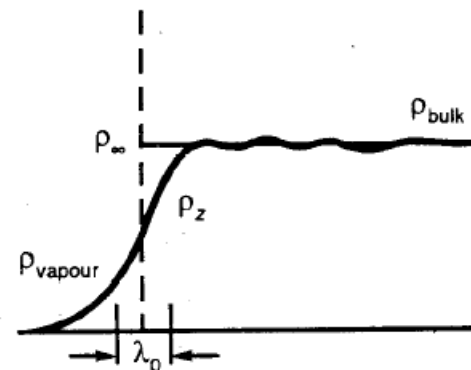
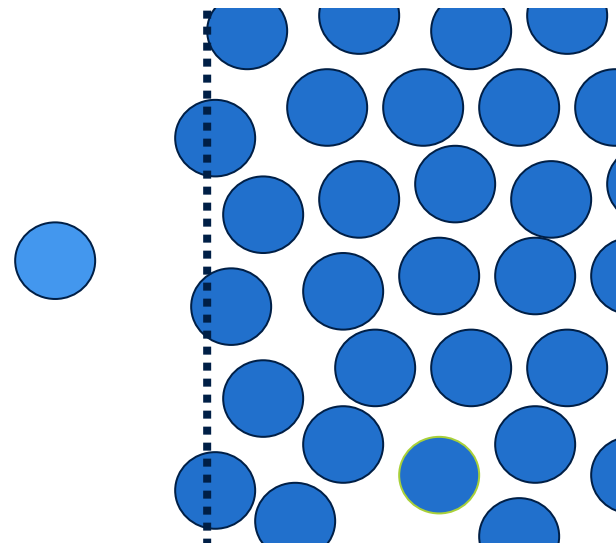
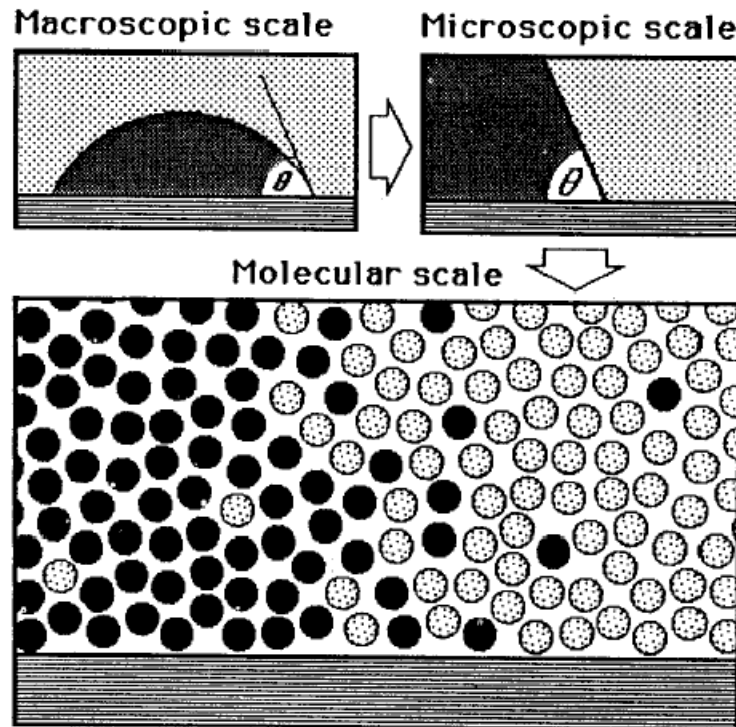


L = Liquid
G = Gas
S = Solid
V = Vapor



Οι επιφάνειες δεν είναι δισδιάστατες

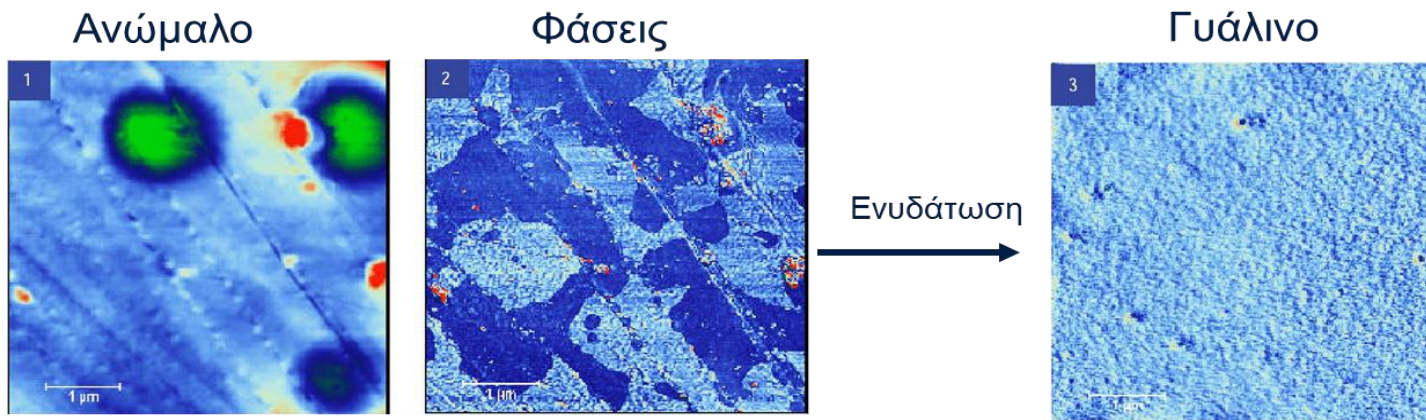
«Ιδεατές» επιφάνειες υπάρχουν μόνο σε μαθηματικά μοντέλα.



Περιγραφή επιφανειών

Οι επιφάνειες των βιοϋλικών παρουσιάζουν μεγάλη ετερογένεια στη φυσική τους δομή εξαρτώμενες από:

- Υλικό: Μέταλλα/Πολυμερή/Κεραμικά/gels.
- Χημεία: Πολικά/μη πολικά, επανενεργοποιούμενα.
- Μορφολογία: Λείες, ανώμαλες, βηματικές, διαχυτικές.α
- Τάξη: Κρυσταλλικά, άμορφα, ημι – κρυσταλλικά, σε φάσεις.
- Περιβάλλον: Υγρασία, ποιότητα Διαλύματος.



Ατέλειες κρυσταλλικών επιφανειών

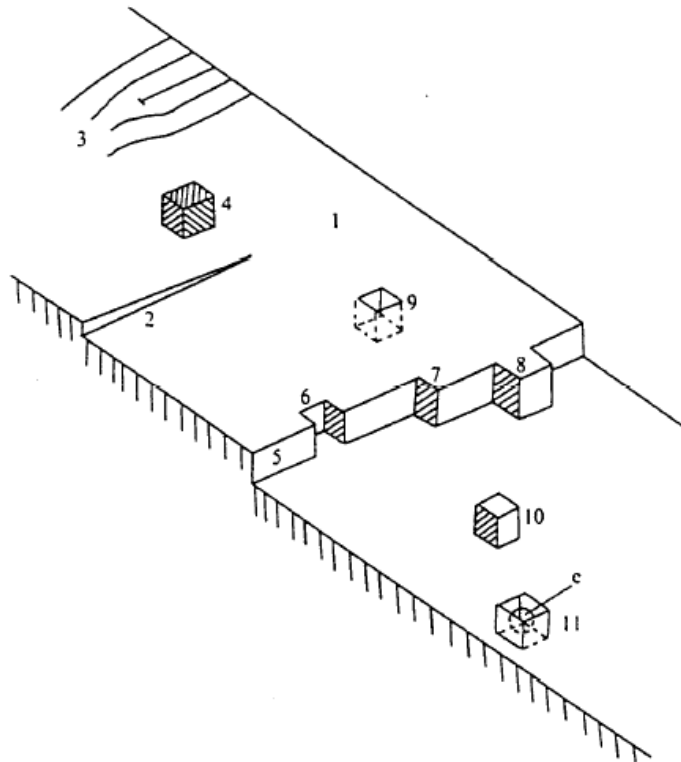
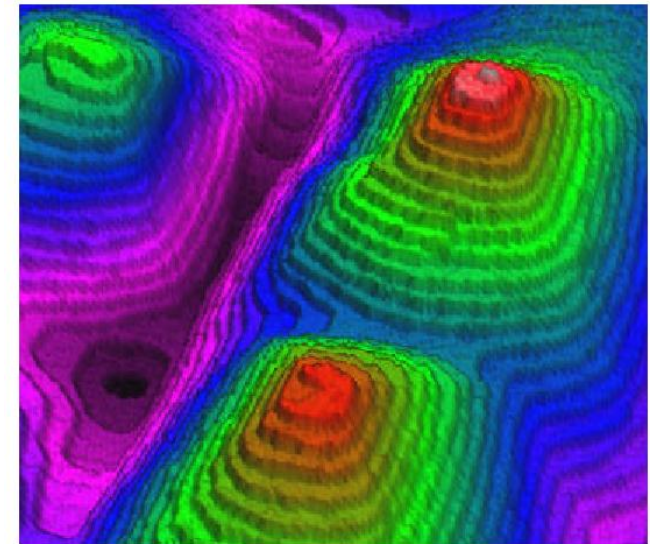


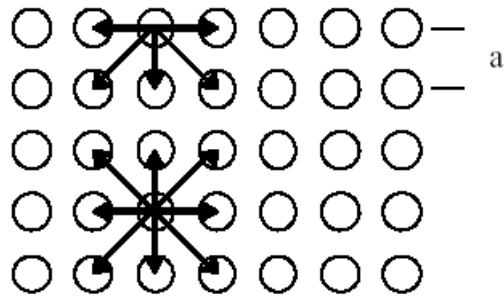
FIG. 5.4. Some simple defects that are often found on a low-index crystal face.
 1. The perfect flat face itself – a terrace; 2. an emerging screw dislocation; 3. the intersection of an edge dislocation with the terrace; 4. an impurity adatom (adatoms are discussed in Chapter 6); 5. a monatomic step in the surface – a ledge; 6. a vacancy in the ledge; 7. a step in the ledge – a kink; 8. an adatom of the same kind as the bulk atoms situated upon the ledge; 9. a vacancy in the terrace; 10. an adatom on the terrace; 11. a vacancy in the terrace where an electron is trapped – in an alkali halide this would be an F-centre.



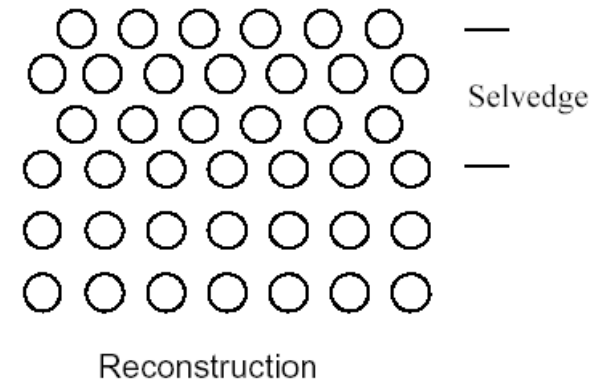
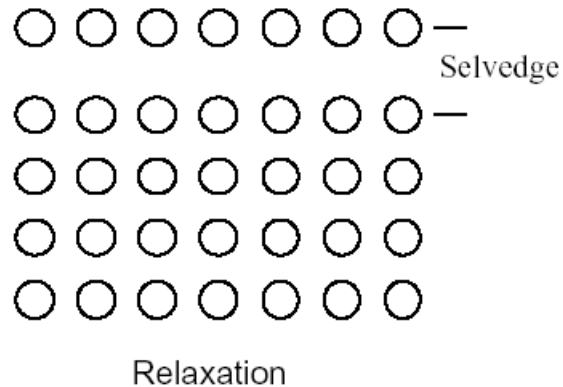
10 μm x 10 μm GaSb screw dislocations (3 $\text{\AA}$ high steps)



Δυναμική κρυσταλλικών επιφανειών



a





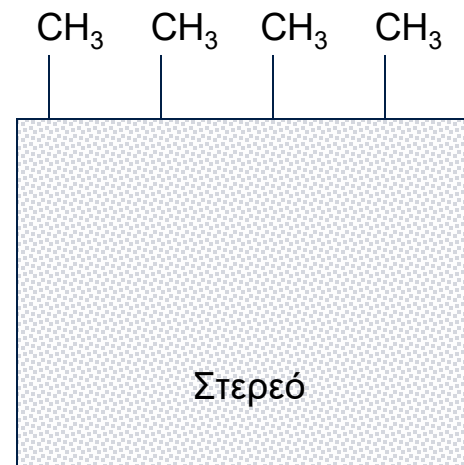
Δυναμική επιφανειών των πολυμερών

- Αν υπάρχει επαρκής κινητικότητα, οι επιφάνειες των πολυμερών θα επαναπροσανατολίζονται ή θα αλλάζουν τη δομή τους ανάλογα με το μικρο-περιβάλλον έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια που υπάρχει στη διεπαφή με την περιβάλλουσα φάση.

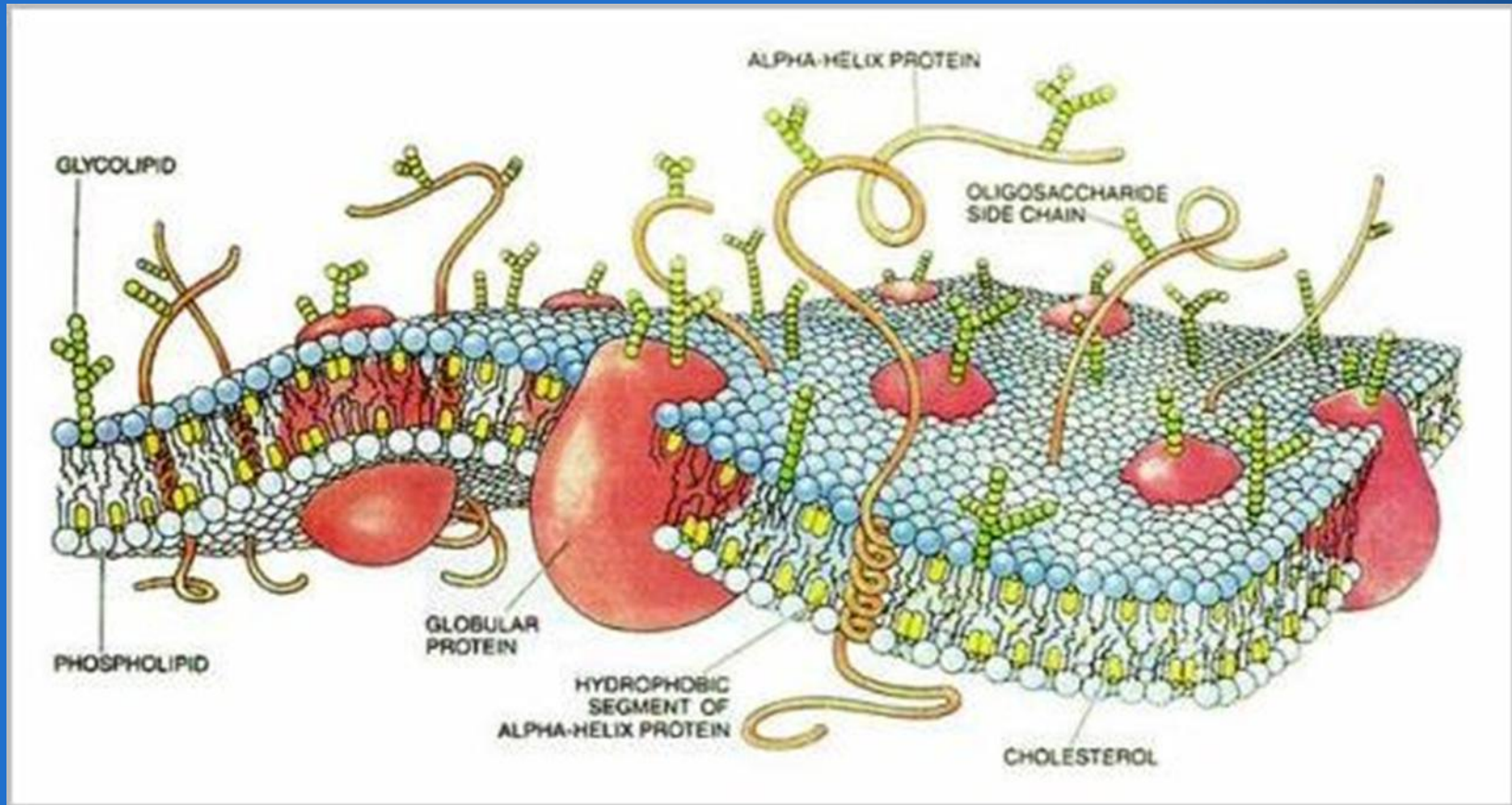
Πολικά διάλυμα



Μη πολικό διάλυμα/ Αέρας

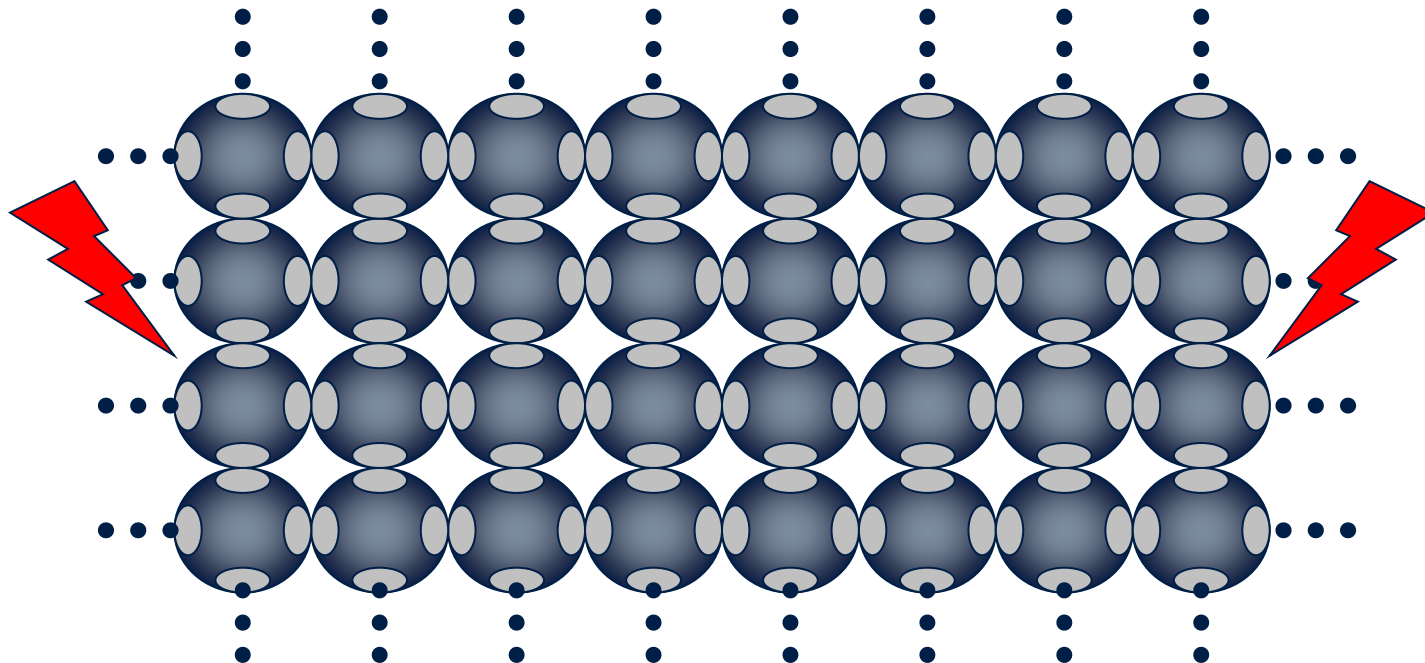


Βιολογικές επιφάνειες



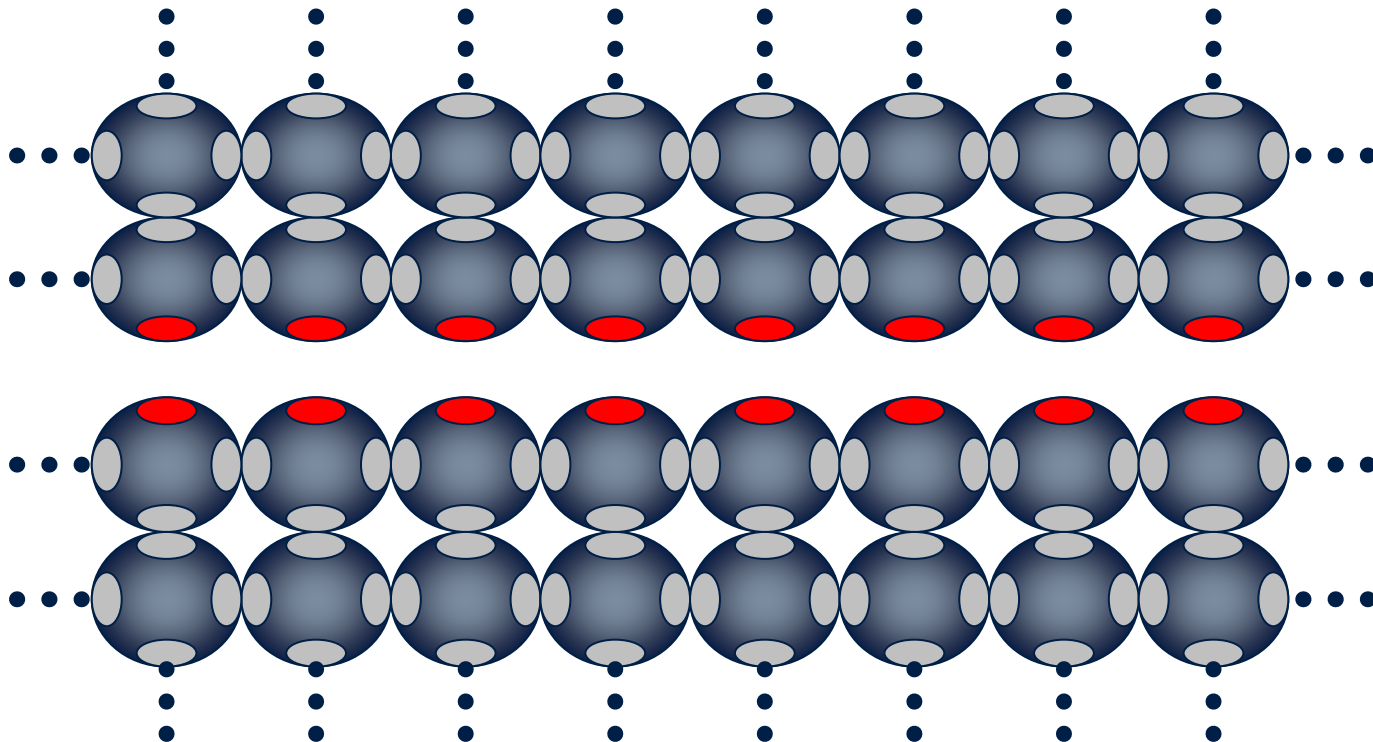
Ενεργητικές επιφάνειες

- Τα μόρια στο σώμα του υλικού (π.χ. κρυσταλλική δομή) έχουν χαμηλή σχετική ενεργειακή κατάσταση λόγω των αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον τους (π.χ. δεσμοί).
- Αν εφαρμόσουμε επαρκή δύναμη στο σύστημα για να δημιουργήσουμε αλληλεπίδραση η κατάσταση ισορροπίας διαταράσσεται.



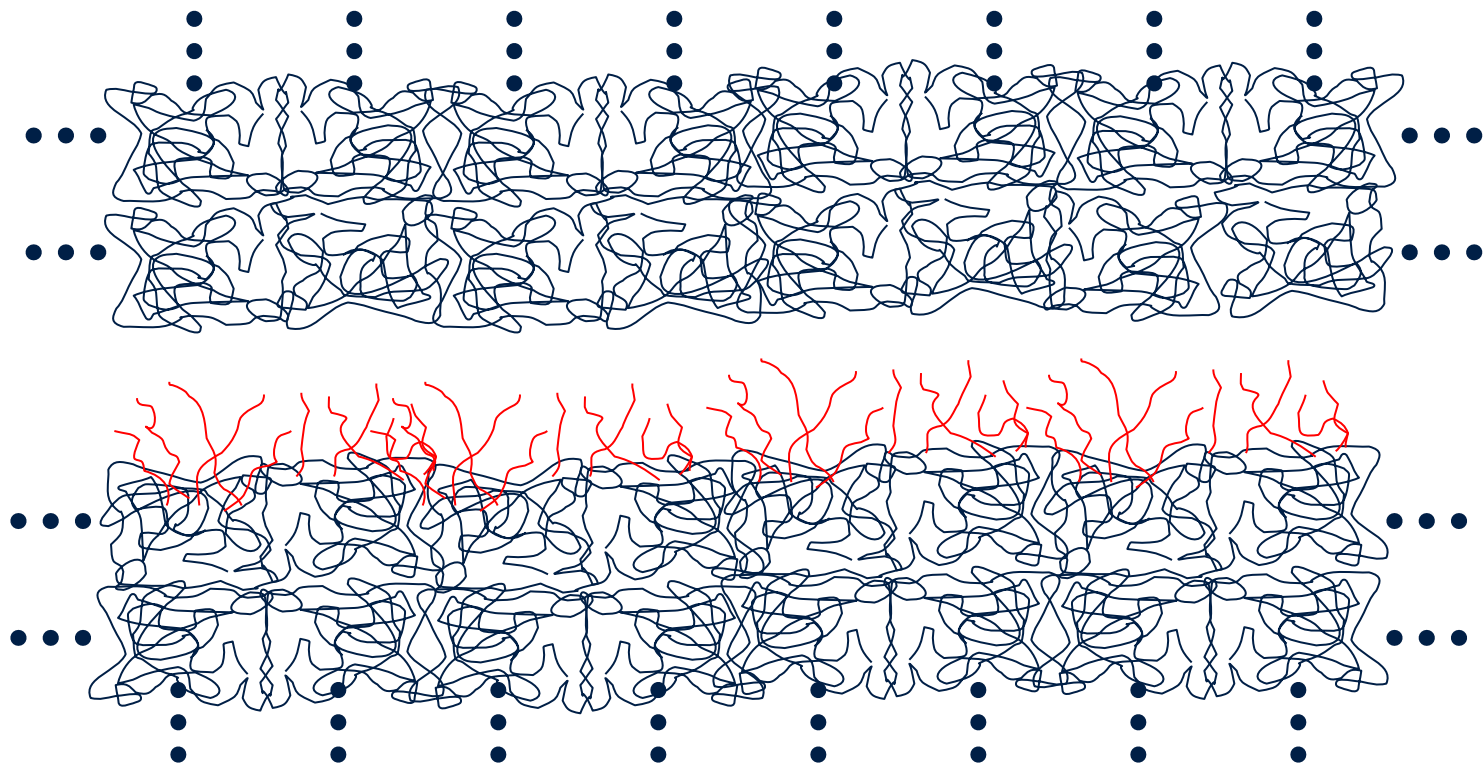
Πλεονάζουσα Ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας

- Τα μόρια σε μια επιφάνεια είναι σε μια κατάσταση υψηλότερης ελεύθερης ενέργειας από αυτά μέσα σε ένα υλικό. Αυτό οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών επιφανειών.



Πλεονάζουσα Ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας

Το ίδιο πράγμα συμβαίνει ανεξαρτήτως υλικού (π.χ. πολυμερή).





Σημαντικό χαρακτηριστικό

Τα συστήματα πάντα προσπαθούν να μειώσουν την ελεύθερη ενέργειά τους

Οι επιφάνειες το πετυχαίνουν:

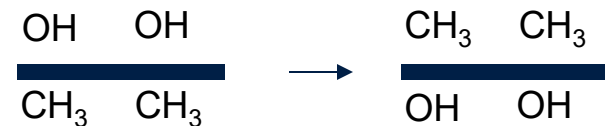


Γεωμετρικές αλλαγές (αν είναι δυνατόν)

Δεσμοί (ασθενείς και ισχυρές αλληλεπιδράσεις)



Δυναμικός επαναπροσδιορισμός





Ενέργεια επιφανειών και τάση στα υγρά

- Κατ' αρχάς θα πρέπει να αναλύσουμε τις ιδιότητες των επιφανειών των υγρών.
- Το έργο (w) που απαιτείται ώστε να δημιουργηθεί μια καινούρια επιφάνεια είναι ανάλογο με τον αριθμό των μορίων στην επιφάνεια και επομένως με το εμβαδόν αυτής (A):
$$\delta w = \gamma \times \delta A$$
- Όπου το γ είναι η σταθερά που ορίζεται ως η ειδική ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας. Έχει ως μονάδες (δύναμη/μονάδα μήκους, mN/m) ή (ενέργεια/μονάδα επιφάνειας, mJ/m^2).
- Η σταθερά γ επιδρά σαν δύναμη επαναφοράς ώστε να αντισταθεί σε μια αύξηση της επιφάνειας (για τα υγρά είναι αριθμητικά ίση με την επιφανειακή τάση).
- Η επιφανειακή τάση μειώνει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, και έχει τα ακόλουθα αποτελέσματα:
 - ✓ Δημιουργία σφαιριδίων από υγρές σταγόνες,
 - ✓ Μηνίσκοι στα αιμοφόρα αγγεία.



Επιφανειακή τάση στερεών

Κανόνας:

- Η επιφανειακή τάση των στερεών δεν γίνεται να προσδιοριστεί πειραματικά.

Γιατί;

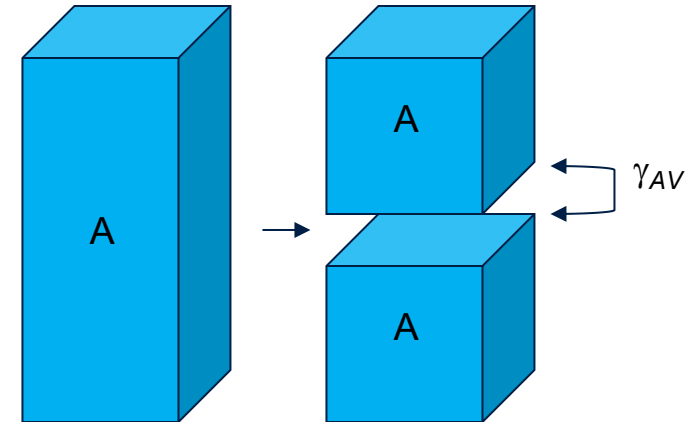
- Η δημιουργία μιας καινούριας επιφάνειας σε ένα στερεό είναι μη αναστρέψιμη – καταλήγουμε να τεντώνουμε ή να κόβουμε το δείγμα. Η δύναμη αλληλεπίδρασης κατά τη διάρκεια της ελαστικής επιμήκυνσης μπορεί να μετρηθεί και σχετίζεται με την τάση αλληλεπίδρασης μόνο αν είναι γνωστή η σχέση της επιφανειακής τάσης σαν εξίσωση τάσης.



Έργο συνάφειας και πρόσφυσης

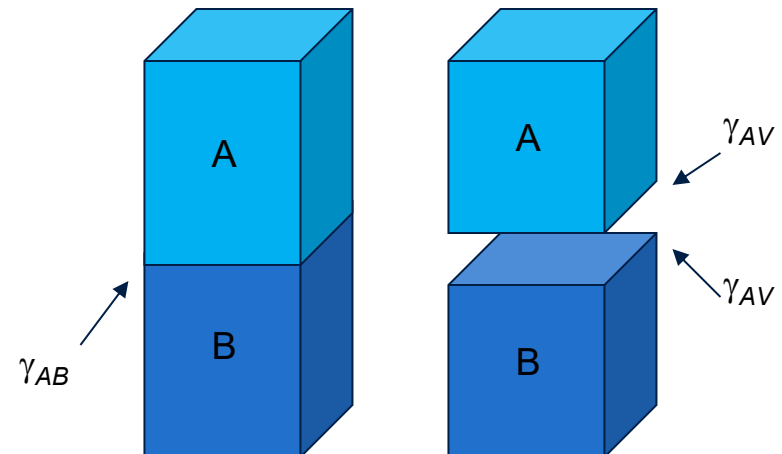
- Για ένα αδιάσπαστο υγρό (συνάφεια):

$$W_{AA} = 2\gamma_{AV}$$



- Για δύο διαφορετικά υγρά (πρόσφυση):

$$W_{AB} = \gamma_{AV} + \gamma_{BV} - \gamma_{AB}$$





Εξίσωση Young-Laplace

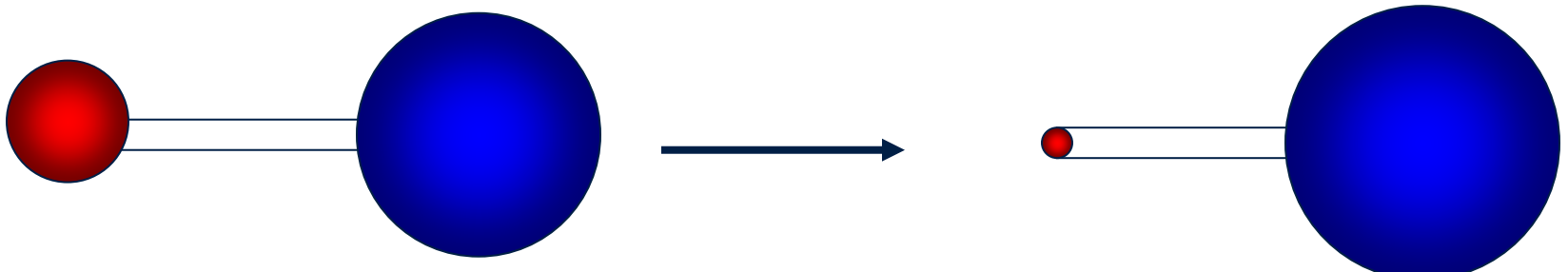
- Η διαφορά πίεσης (ΔP) μεταξύ μιας επιφάνειας ενός υγρού σχετίζεται με την καμπύλωση της επιφάνειας μέσω της σχέσης:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

για την ακτίνα της καμπύλωσης στις κατευθύνσεις 1 (R_1) και 2 (R_2).

Επομένως, το γ ισορροπείται από το ΔP , ή η τάση της επιφάνειας τείνει να συμπιέσει τη σταγόνα, αυξάνοντας την εσωτερική πίεση.

- Ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα:



Εξίσωση Young-Dupre

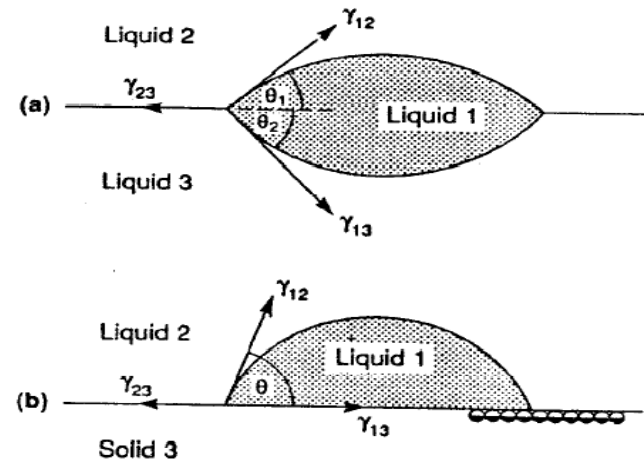
- Για μια μικρή σταγόνα υγρού (1) σε ένα στερεό ή υγρό (3) παρουσία αερίου ή υγρού (2).
- Από την ισορροπία των δυνάμεων:

$$\gamma_{23} = \gamma_{12} \cdot \cos(\Theta_1) + \gamma_{13} \cdot \cos \Theta_2$$

- Όταν μια επιφάνεια είναι άκαμπτη:

$$\gamma_{23} = \gamma_{12} \cdot \cos(\Theta_1) + \gamma_{13}$$

- Η μέτρηση των γωνιών επαφής είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την διερεύνηση των ενεργειών της επιφάνειας.





Εξίσωση Gibbs-Kelvin

- Μπορούμε να συσχετίσουμε την αλλαγή στην πίεση λόγω της επιφανειακής τάσης με θερμοδυναμικές ιδιότητες για να πάρουμε:

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = \gamma V_L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

- Όπου R είναι η σταθερά αερίων, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, V_L ο μοριακός όγκος του υγρού (βάρος/πυκνότητα) και P και P_o είναι οι πιέσεις μέσα στο υγρό και τους υδρατμούς αντίστοιχα.
- Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τις απόλυτες πιέσεις.
- Ο Gibbs ήταν ένας επιτυχημένος θερμοδυναμιστής!



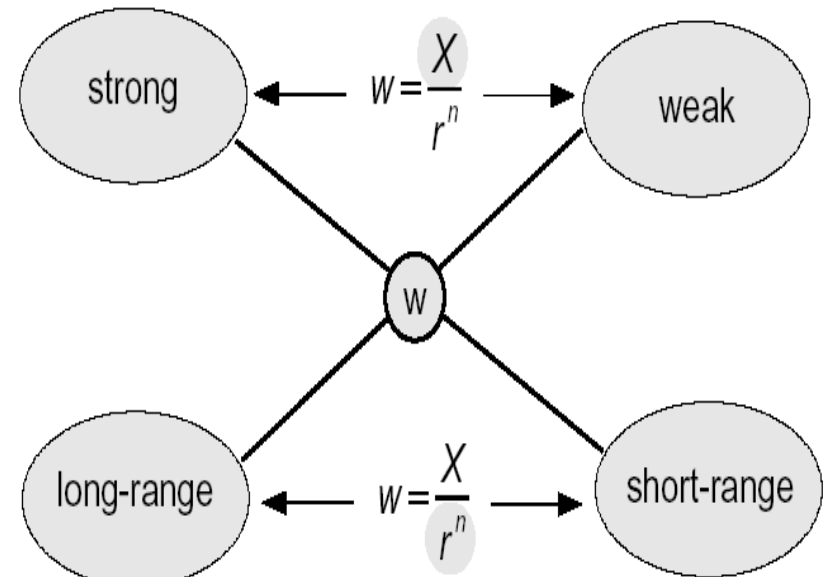
Ενδομοριακές δυνάμεις

- the **strong** interaction
- the **weak** interaction

- the **electromagnetic** interaction

- **gravitation**

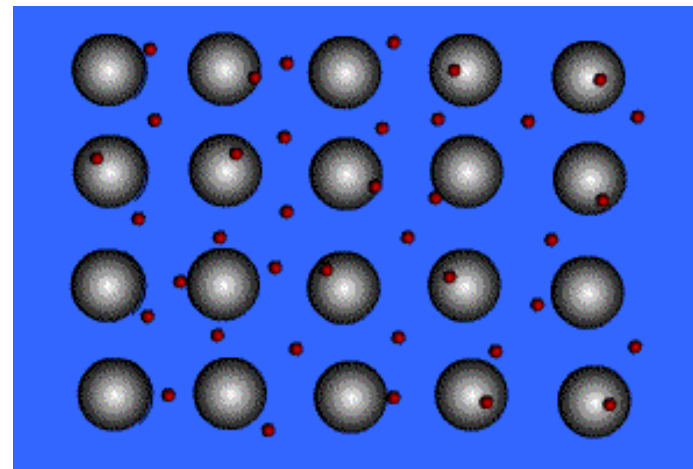
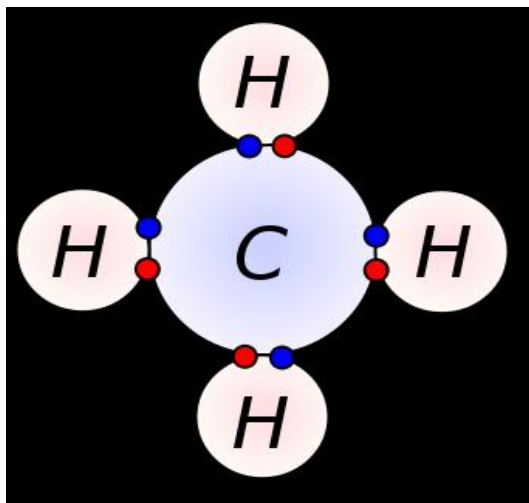
- the **super-strong** interaction
- the **super-weak** interaction





Δυνατές ενδομοριακές δυνάμεις

- Οι δυνατές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από τον καταμερισμό των ηλεκτρονίων μεταξύ δύο ή περισσότερων ατόμων όπως αυτά αντιπροσωπεύονται από ομοιοπολικούς και μεταλλικούς δεσμούς. Έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
 - ✓ σθένος,
 - ✓ κατεύθυνση,
 - ✓ μικρή απόσταση ($1 - 2 \text{ \AA}$),
 - ✓ σχετικά δυνατές ($100 - 300 \text{ kT/bond}$).





Αλληλεπίδραση φορτίου/φορτίου

- Οι ιονικοί δεσμοί είναι ένα παράδειγμα της αλληλεπίδρασης των μόνιμων φορτίων. Η δύναμη (F) η οποία προέρχεται από δύο σημειακά φορτία υπολογίζεται από το νόμο του Coulomb:

$$F(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}$$

όπου τα σημειακά φορτία Q_1 και Q_2 απέχουν μια απόσταση r σε ένα μέσο με διηλεκτρική σταθερά ϵ .

$$U(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}$$

- Οι δυνάμεις Coulomb έχουν μεγάλη ακτίνα δράσης ($1/r_2$), όμως είναι γνωστό ότι συνήθως συγκαλύπτονται από ιόντα αντίθετων φορτίων. Επίσης μπορεί να σχηματίσουν σχετικά δυνατούς δεσμούς (200 kT / NaCl).

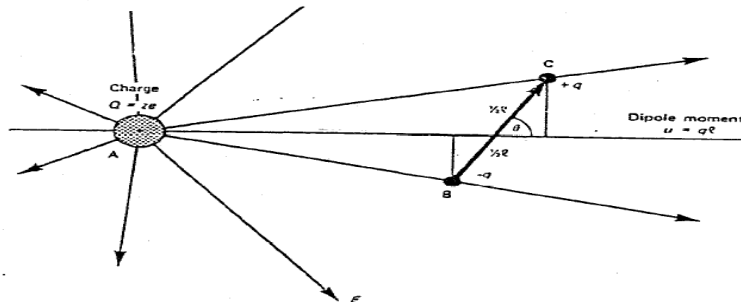


Αλληλεπιδράσεις φορτίου - διπόλου

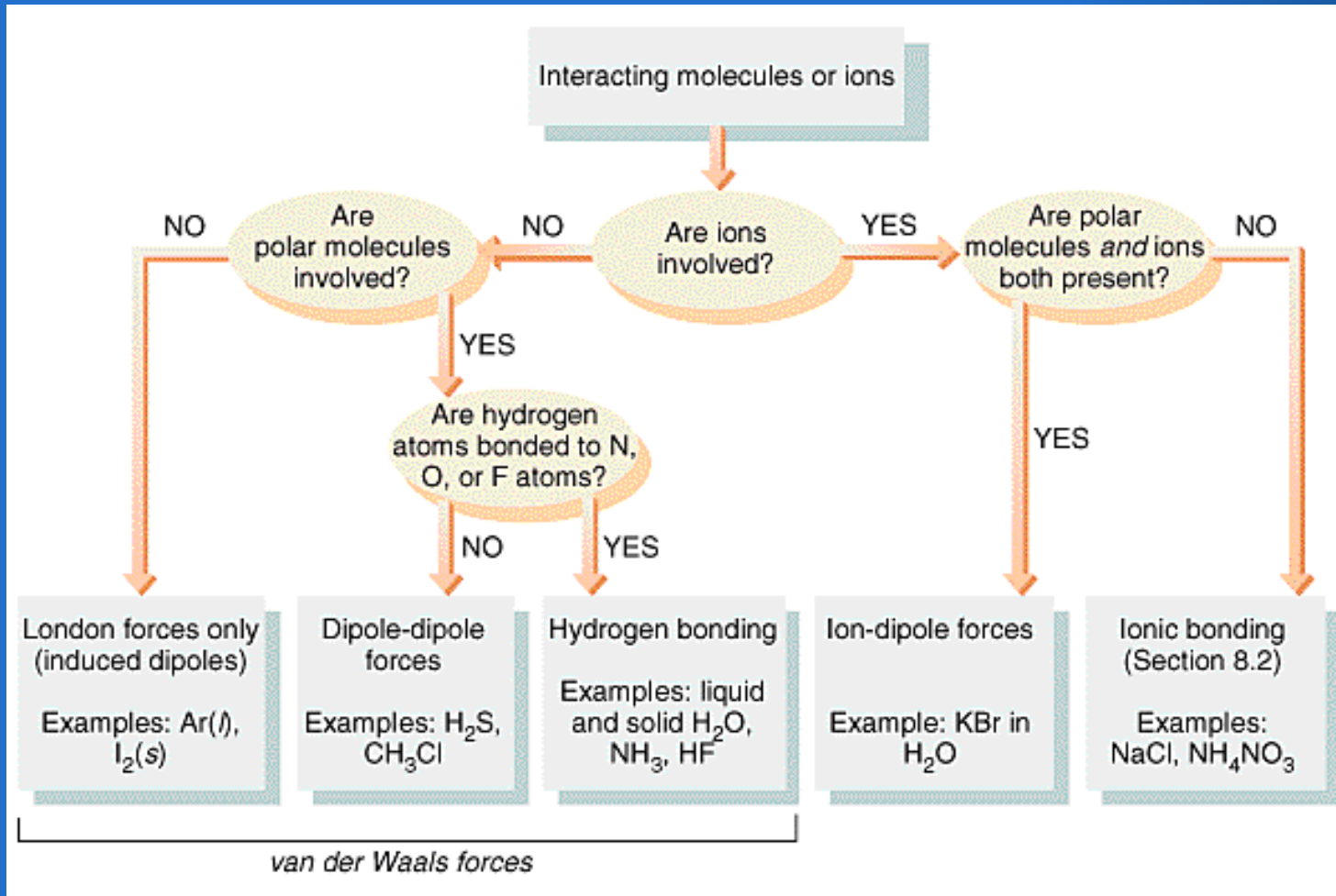
- Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορεί επίσης να προέλθουν από φορτία που μοιράζονται το φορτίο τους με δίπολα. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα δίπολο με δύο σταθερά σημεία η ενέργεια αλληλεπίδρασης (U) δίνεται από τον τύπο:

$$U(r) = \frac{QP \cos(\Theta)}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}$$

- όπου το σημειακό φορτίο Q και το δίπολο P απέχουν απόσταση r σε ένα μέσο με διηλεκτρική σταθερά ϵ και το δίπολο έχει προσανατολισμό με γωνία πρόσπτωσης Θ .
- Παρατηρούμε ότι η δύναμη αλληλεπίδρασης φορτίου – διπόλου μειώνεται κατά $\propto 1/r^3$ για την περίπτωση που είναι σταθερό και κατά $\propto 1/r^5$ στην περίπτωση που περιστρέφεται.



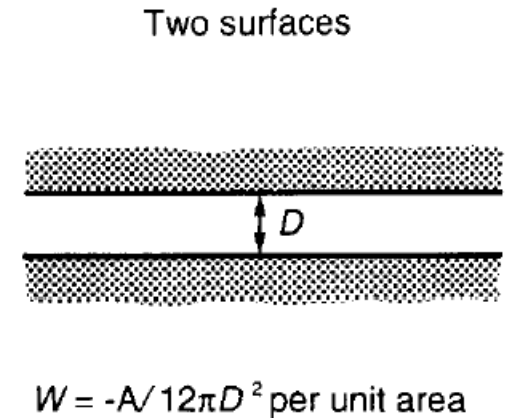
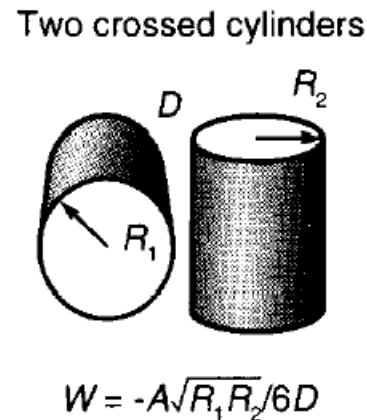
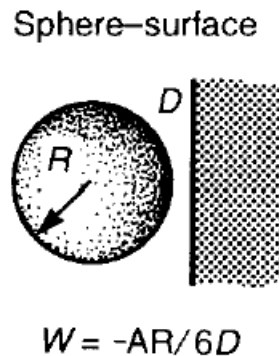
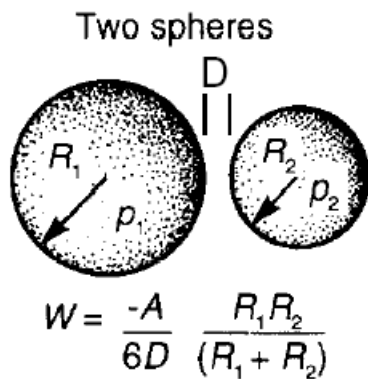
Περίληψη των διαμοριακών δυνάμεων Coulomb





Δυνάμεις Van der Waals (VdW) μεταξύ αντικειμένων

- Βρίσκονται με συνένωση των αλληλεπιδράσεων VdW μεταξύ ατόμων δύο σωμάτων.



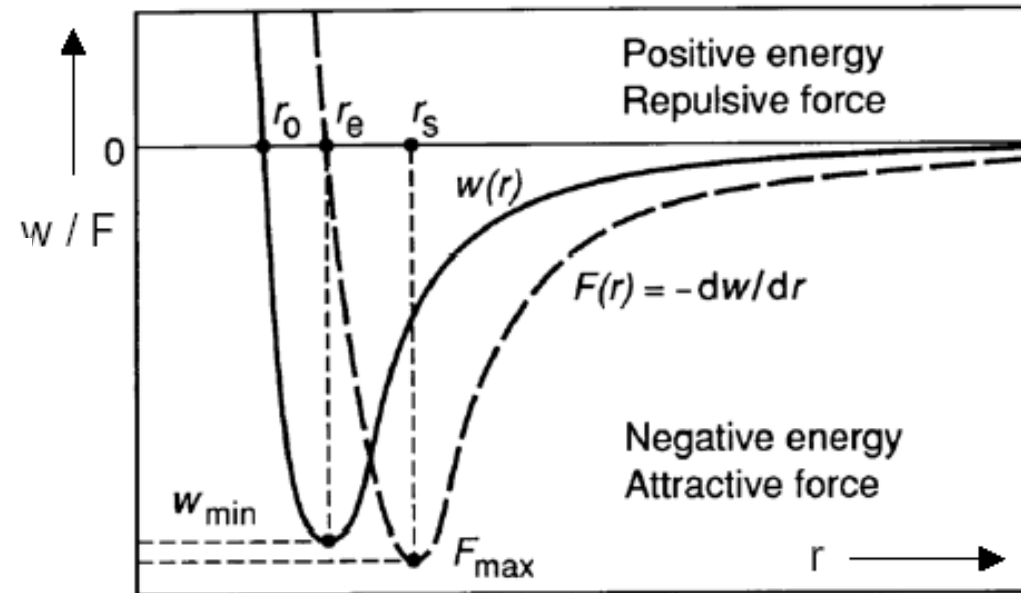
$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \sim 10^{-19} \text{ J (in vacuum)}$$



Μεγάλης Εμβέλειας δυνάμεις Van der Waals

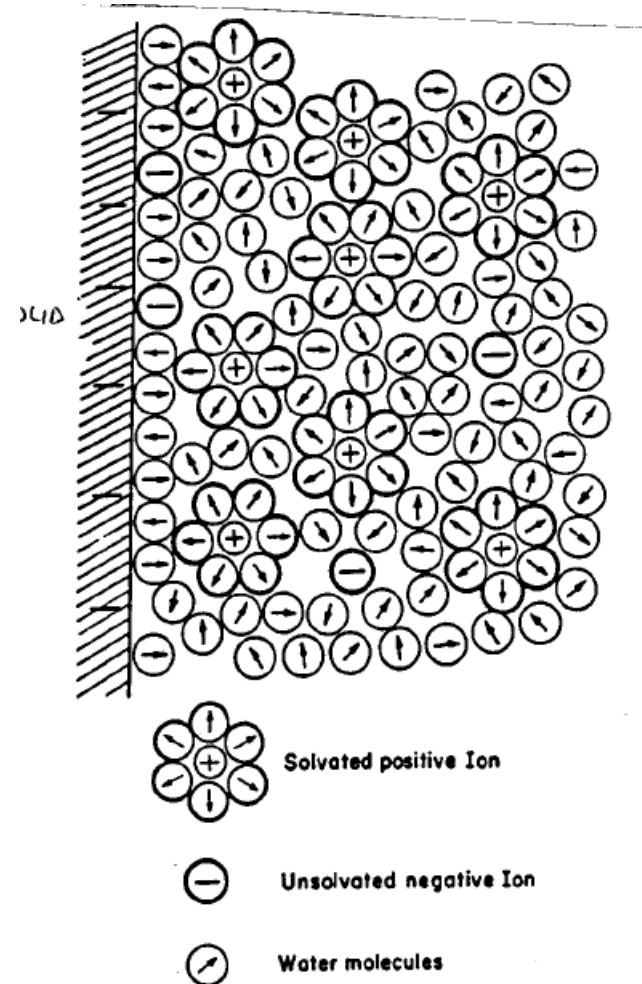
$$w(r) = -\underbrace{\frac{A}{r^6}}_{\text{Απώθηση πολύ χαμηλής εμβέλειας}} + \underbrace{\frac{B}{r^{12}}}_{\text{Αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας Van der Waals}}$$

Αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας Van der Waals



Νερό

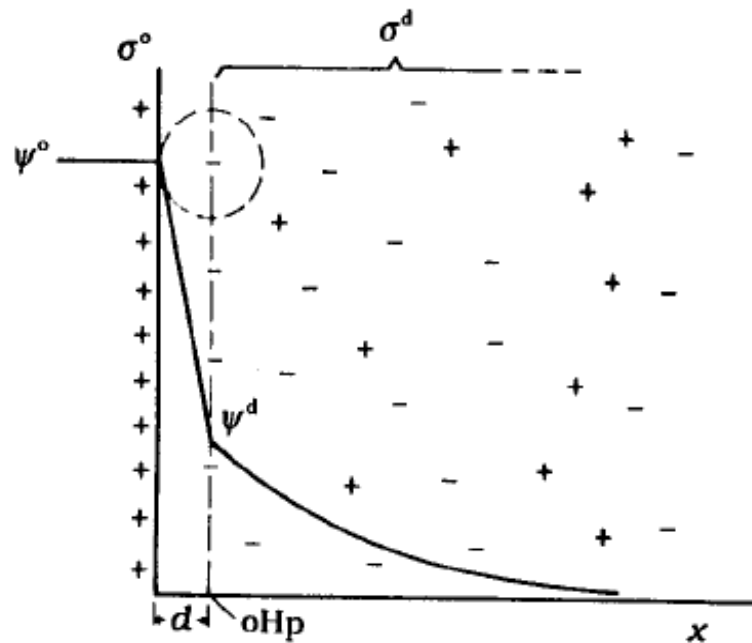
- Η παρουσία του νερού αλλάζει αρκετά πράγματα:
- ✓ «Φαινόμενο υδροφοβικότητας».
- ✓ Ιοντική προστασία.





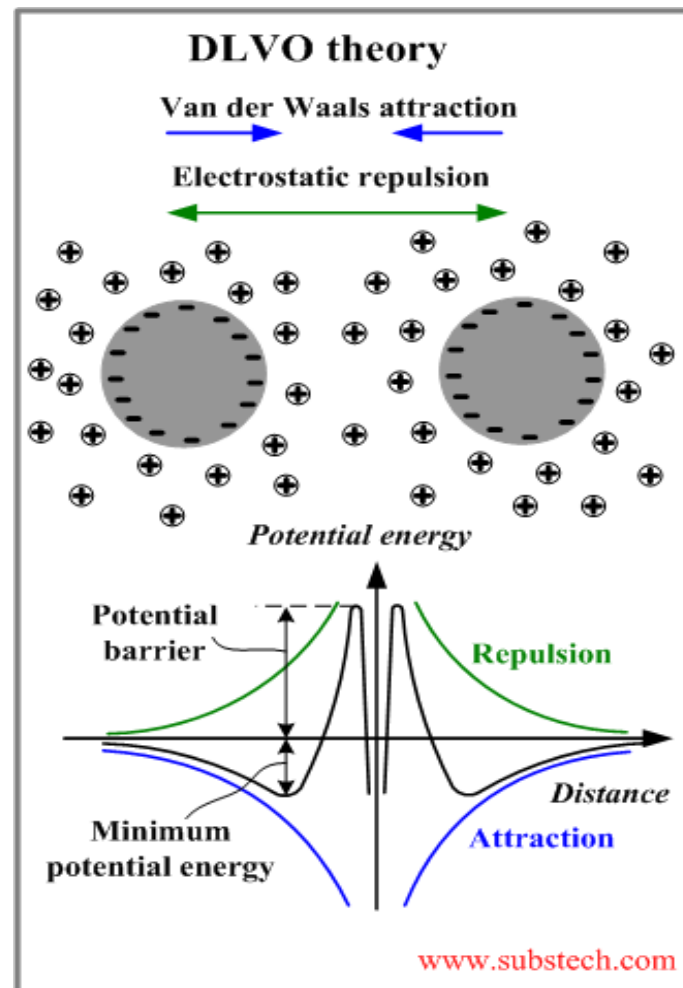
Διπλή ηλεκτρική στρώση

Μοντέλο Gouy-Stern





Θεωρία DLVO





Επιφάνειες Βιοϋλικών– Χαρακτηρισμός επιφανειών

Τα στερεά υλικά χαρακτηρίζονται από:

- Χημική/Μοριακή σύνθεση.
- Ατομική /Μοριακή δομή (Κρυσταλλικότητα κλπ).
- Μηχανική (Ελαστικότητα κλπ).
- Σχήμα.

Οι επιφάνειες των υλικών έχουν μοναδικές ιδιότητες που μπορούν να τα περιγράψουν:

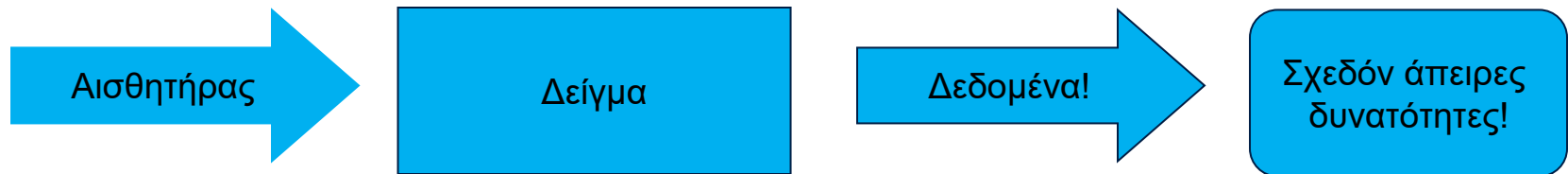
- Πλεόνασμα ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας.
- Ατομική/Μοριακή σύσταση.
- Χημική σύσταση (αντιδραστικότητα).
- Τοπογραφία (αντί σχήματος).

Ο χαρακτηρισμός επιφανειών μας δίνει συγκεκριμένες πληροφορίες σχετικά με τις επιφάνειες.



Χαρακτηρισμός

Είναι απλό:



- Ο χαρακτηρισμός είναι μια μέθοδος κατά την οποία μπορούμε να αναπτύξουμε ένα dataset το οποίο περιγράφει τις ιδιότητες ενός δείγματος. Εξαιτίας περιορισμένων δυνατοτήτων η διαδικασία μπορεί να:
 - ✓ Είναι ξεχωριστή/βασιζόμενη στη μεθοδολογία.
 - ✓ Είναι συγκεκριμένη ανάλογα με την εφαρμογή.
 - ✓ Εξαρτάται από το υλικό.
 - ✓ Έχει περιορισμένους πόρους.



Ευαισθησία επιφανειών

- Όσο πιο γρήγορα παρέχει πληροφορίες η τεχνική για το δείγμα, τόσο λιγότερο ευαίσθητη είναι για την επιφάνεια. Αυτό είναι συνήθως σχετικό με το βάθος στο οποίο διεισδύει ο αισθητήρας.

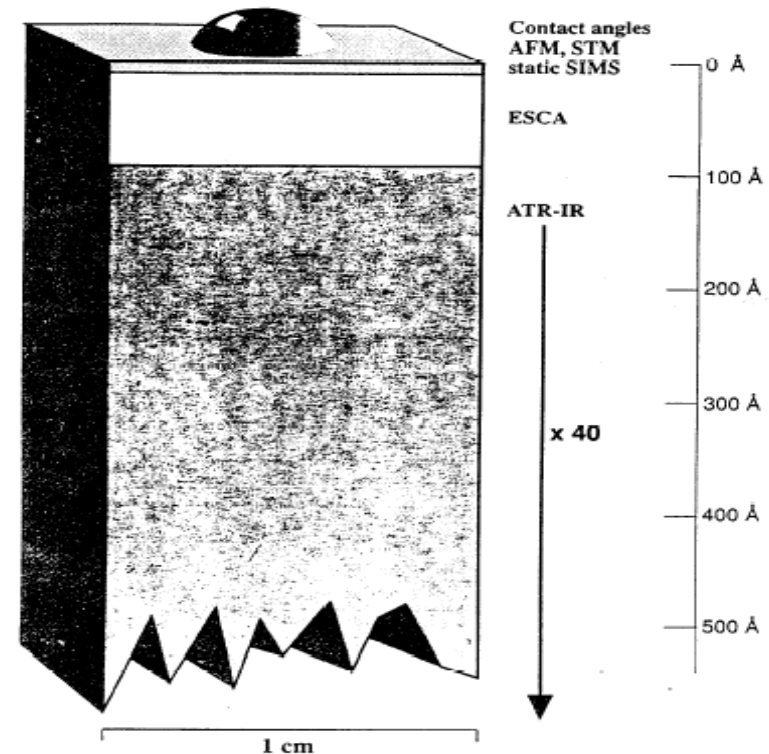


Figure 2. The major surface analysis methods probe to different depths. Contact angles, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and static secondary ion mass spectrometry are extremely surface localized.



Τεχνικές ανάλυσης επιφανειών για τα βιοϋλικά

- Μετρήσεις γωνίας επαφής.
- Ηλεκτρονική φασματομετρία για χημική ανάλυση (ESCA/XPS).
- Ηλεκτρονική φασματομετρία Auger.
- Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS).
- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).
- Scanning Probe Microscopy (AFM).
- Sum Frequency Generation (SFG).
- Surface Plasmon Resonance (SPR).
- Optical Imaging and Spectroscopy (microscopy, TIRF).
- Ellipsometry.
- Scanning Electron Microscopy (SEM).
- Φασματοσκοπία υπερώδους (FTIR).
- Πολλές άλλες...

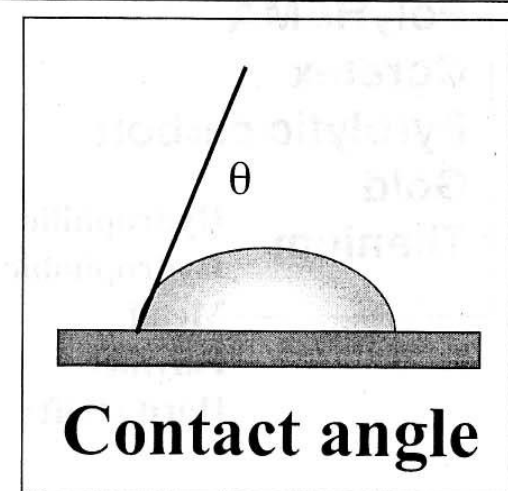
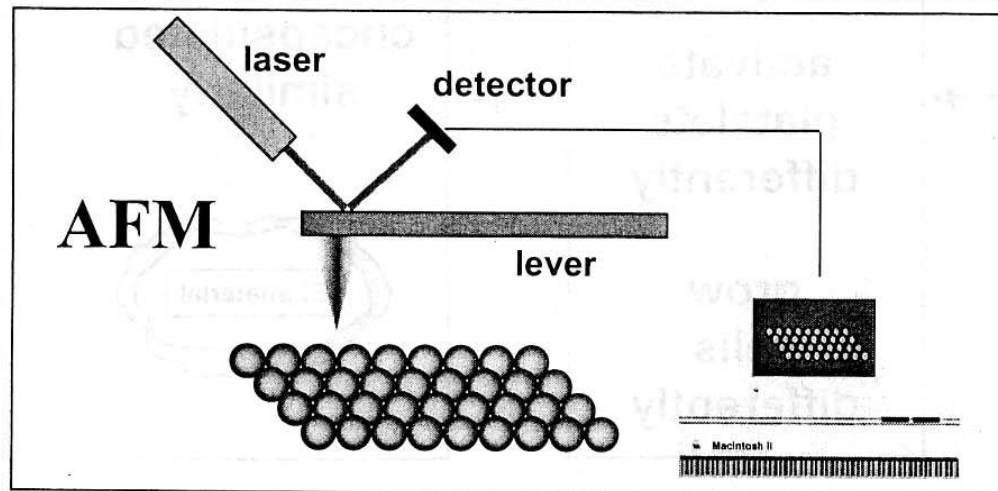
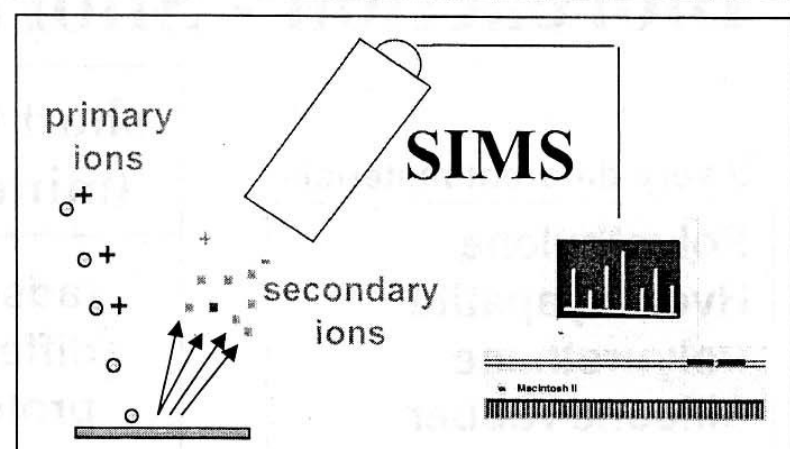
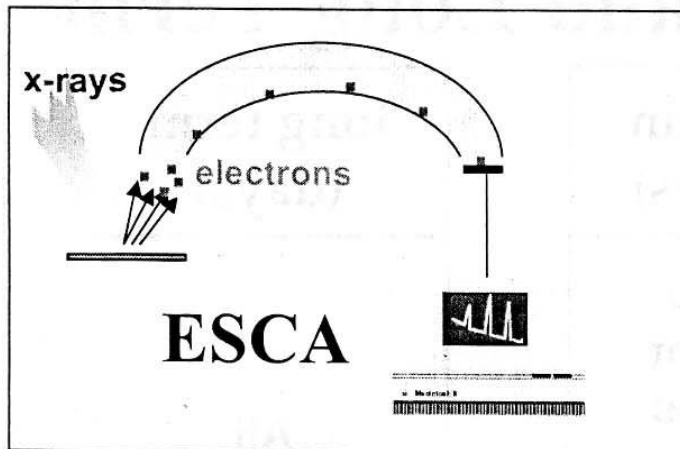


Πληροφορίες επιφανειών

Ιδιότητα	Τεχνική(ες)
Σύσταση NEXAFS	ESCA, Auger, SIMS
Δομή SFG	SIMS, ESCA, NEXAFS, FTIR,
Προσανατολισμός	NEXAFS, FTIR, SFG
Κατανομή στο χώρο microscopy	Imaging SIMS, AFM,
Τοπογραφία	AFM
Πάχος SPR	ESCA, AFM, ellipsometry
Ενέργεια	Contact angle



Βασικές τεχνικές





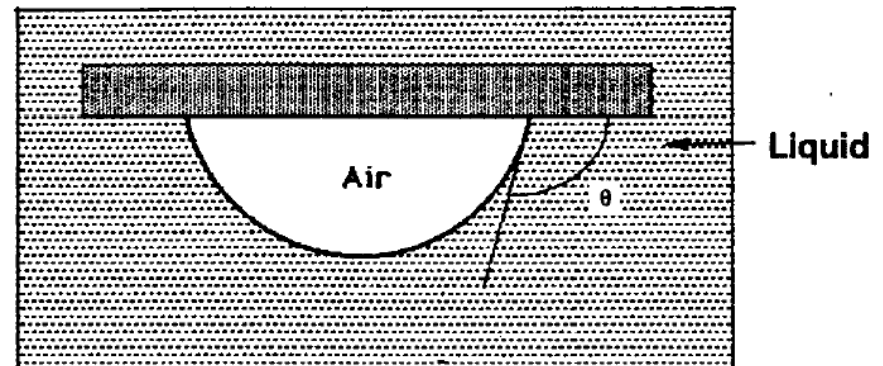
Τεχνική της γωνίας επαφής

Μέθοδοι	Sessile drop, captive bubble, Wilhelmy, dynamic
Αισθητήρας	Μικρή σταγόνα υγρού η φυσαλίδας
Δεδομένα	Γωνία Επαφής (Θ)
Δείγμα	Κάθε επιφάνεια υλικού που μπορεί να υποστηρίξει τον αισθητήρα
Αρχή	Η τάση στην αλληλεπίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η ενέργεια στην επιφάνεια
Πληροφορίες	Ενέργεια Επιφάνειας
Βάθος	Å's
Διακριτική Ικανότητα	mm ²
Ευαισθησία	Εξαρτάται από τη χημική σύσταση
Σχετικό κόστος	Φτηνό
Λοιπές πληροφορίες	Παρόμοιες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα υγρά

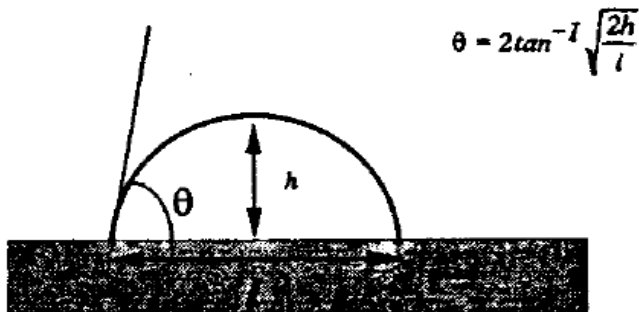
Μέθοδος Ισορροπίας

- Εύκολη τεχνική: τοποθετούμε μια σταγόνα ή μια φυσαλίδα σε μια στερεή επιφάνεια και μετράμε τη γεωμετρία. Η «γωνία επαφής» θ μπορεί να συσχετιστεί με επιφανειακή τάση μέσω της εξίσωσης Young-Dupre.
- Λίγο πιο δύσκολη τεχνική για άλλα υλικά.

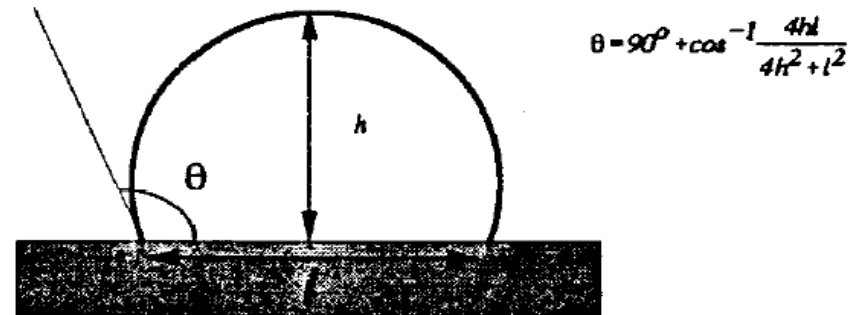
(a) Captive Bubble Method



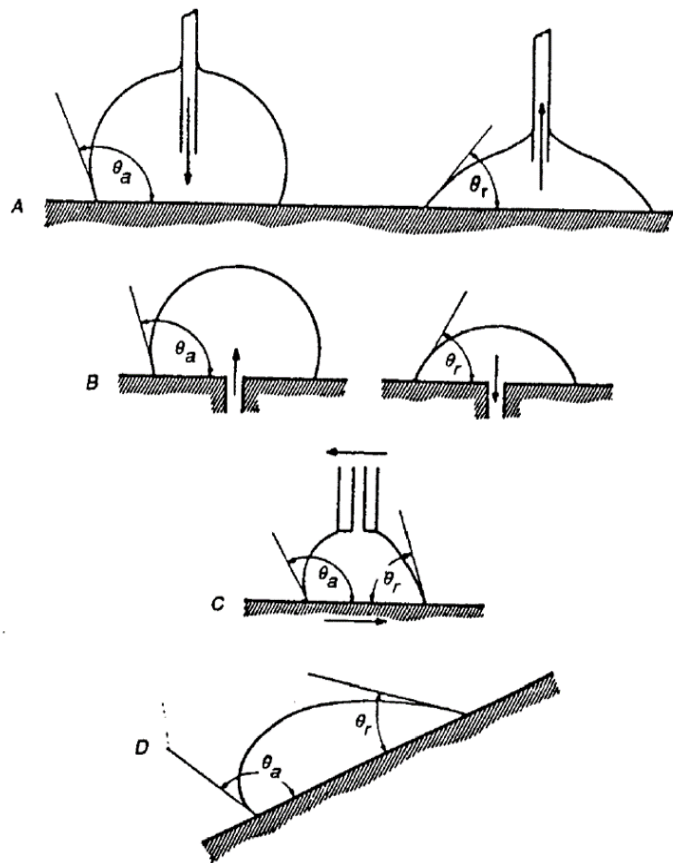
(b) Sessile Drop for $\theta < 90^\circ$



(c) Sessile Drop for $\theta > 90^\circ$



Δυναμική μέθοδος

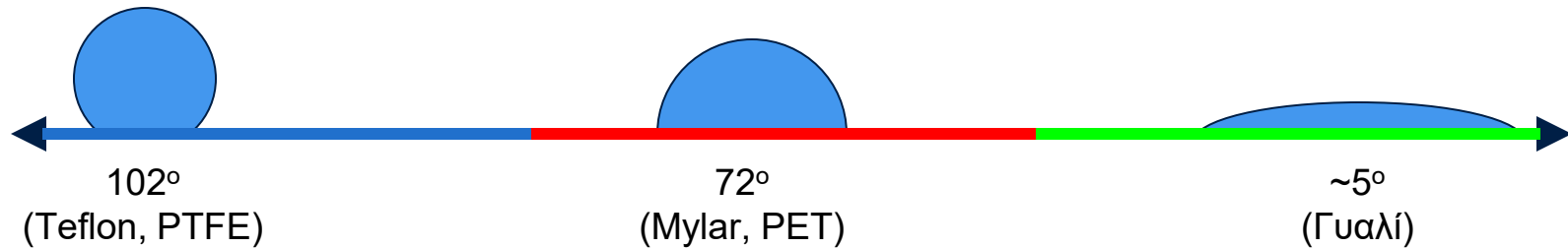


- Αν κάποιος παρατηρήσει «υστέρηση» ή μια διαφορά στη θ_a σε σχέση με την θ_r , τότε είναι πιθανό ότι η επιφάνεια αναδιατάσσεται λόγω της αλληλεπίδρασής της με τον αισθητήρα.

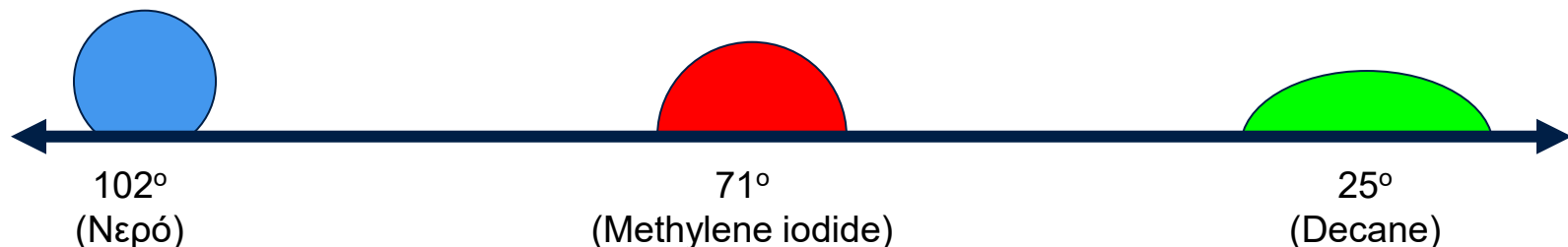


θ : υποδηλώνει τον βαθμό ύγρυνσης

Για το νερό ($\gamma_{LV} = 72.8 \text{ mN/m}$) είναι ο βαθμός υδροφοβικότητας και διαφέρει ανάλογα με το υλικό:



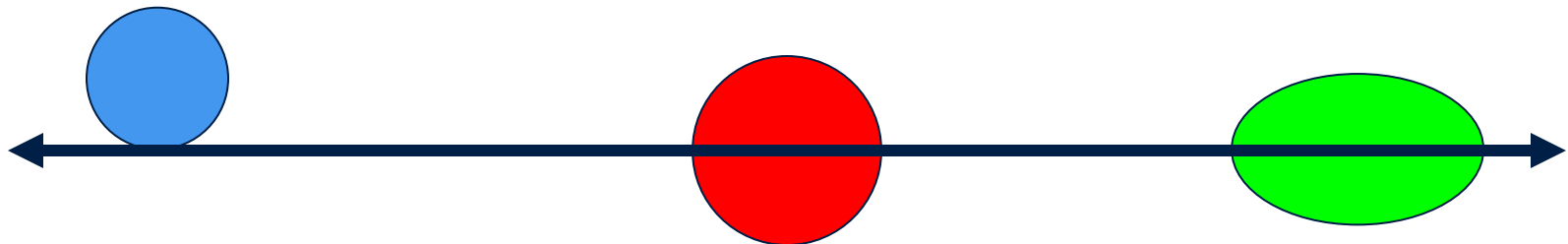
Μπορούμε επίσης να αλλάξουμε τον αισθητήρα, για παράδειγμα αν χρησιμοποιηθεί τεφλόν:





Επιφανειακή ενέργεια στερεών

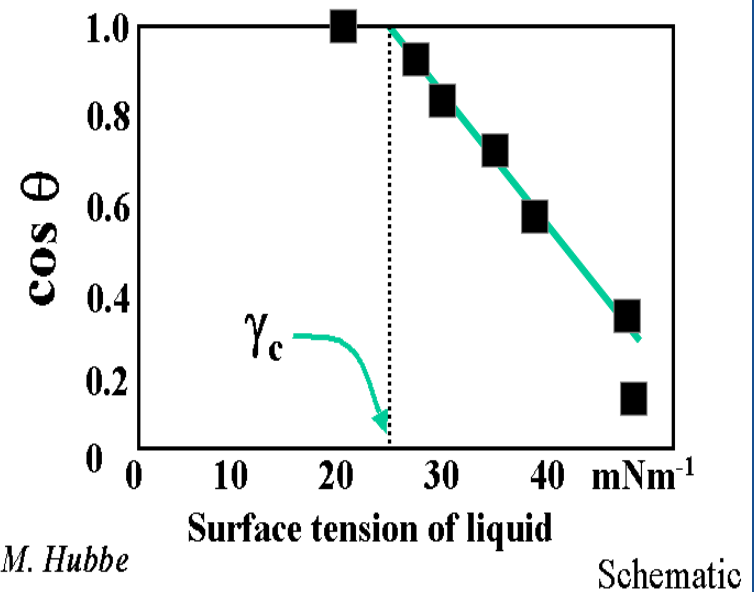
- Θυμηθείτε ότι η επιφανειακή τάση των στερεών δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά.
- Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση πολλαπλών αισθητήρων για να υπολογίσουμε τις επιφανειακές ενέργειες των στερεών.
- Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι:
 - ✓ Κρίσιμη επιφανειακή τάση (γ_c) (μέθοδος Zisman),
 - ✓ «Μοριακή προσέγγιση» (μέθοδος Fowkes).



Μέθοδος Zisman

- Υγρά υψηλής επιφανειακής ενέργειας δεν διαδίδονται σε στερεά χαμηλής επιφανειακής ενέργειας αν και αυτό δε θα μειώσει το πλεόνασμα της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Δηλαδή ένα υγρό που θα μούσκευε τελείως την επιφάνεια θα μπορούσε να μας δώσει μια εκτίμηση για την επιφανειακή τάση του στερεού.

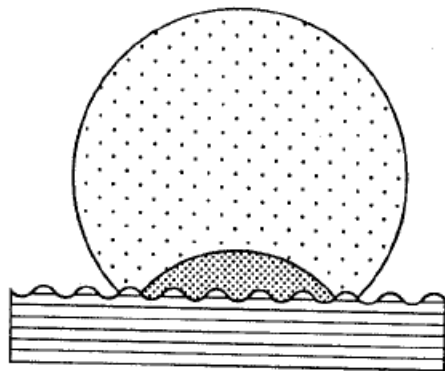
Zisman plot to determine γ_c



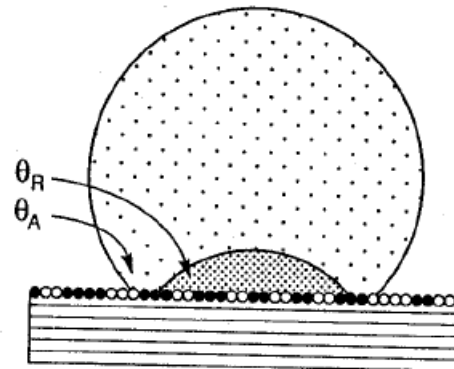
- Η «κρίσιμη επιφανειακή τάση» γ_c είναι ένα χρήσιμο μέτρο της επιφανειακής τάσης του στερεού.

Περιορισμοί γωνιών επαφής

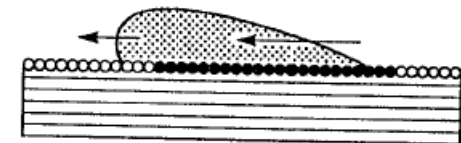
- ❑ Η μέτρηση εξαρτάται πολύ από το άτομο που κάνει το πείραμα, επηρεάζεται από μολύνσεις, επηρεάζεται από την τραχύτητα της επιφάνειας και περιορίζεται από τις γεωμετρίες του δείγματος.
- ❑ Μεγαλύτερο πρόβλημα – τόσο φθηνό και εύκολο που πολλές φορές δεν γίνεται καλά και παρερμηνεύεται.



Σκληρότητα επιφάνειας



Ετερογένεια



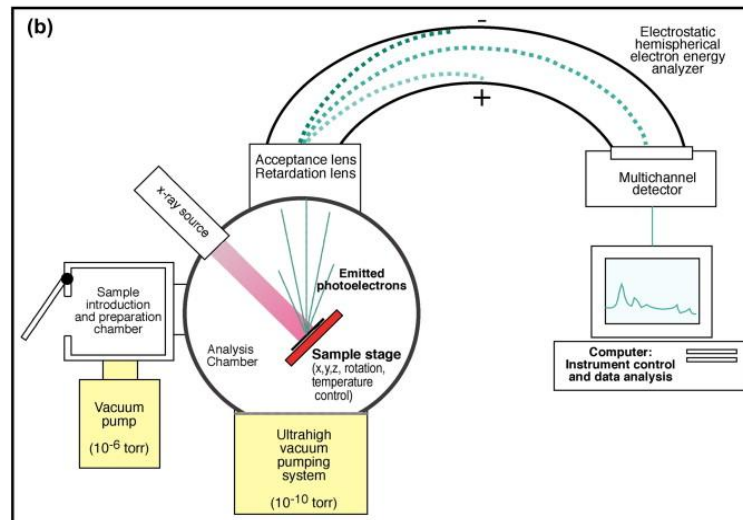
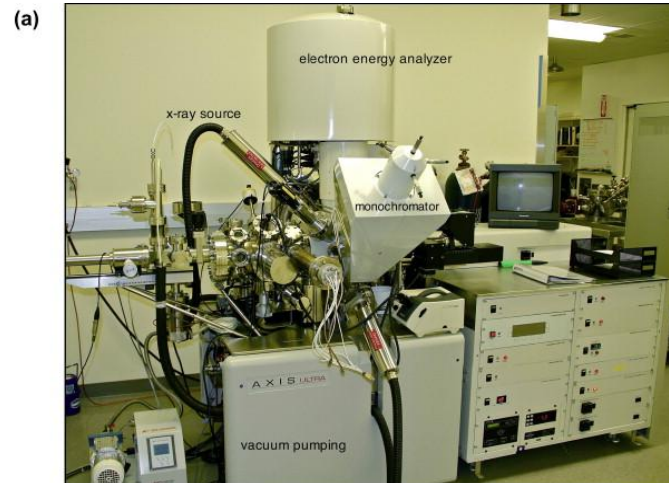
Μετακινήσεις



Φωτοηλεκτρικές τεχνικές

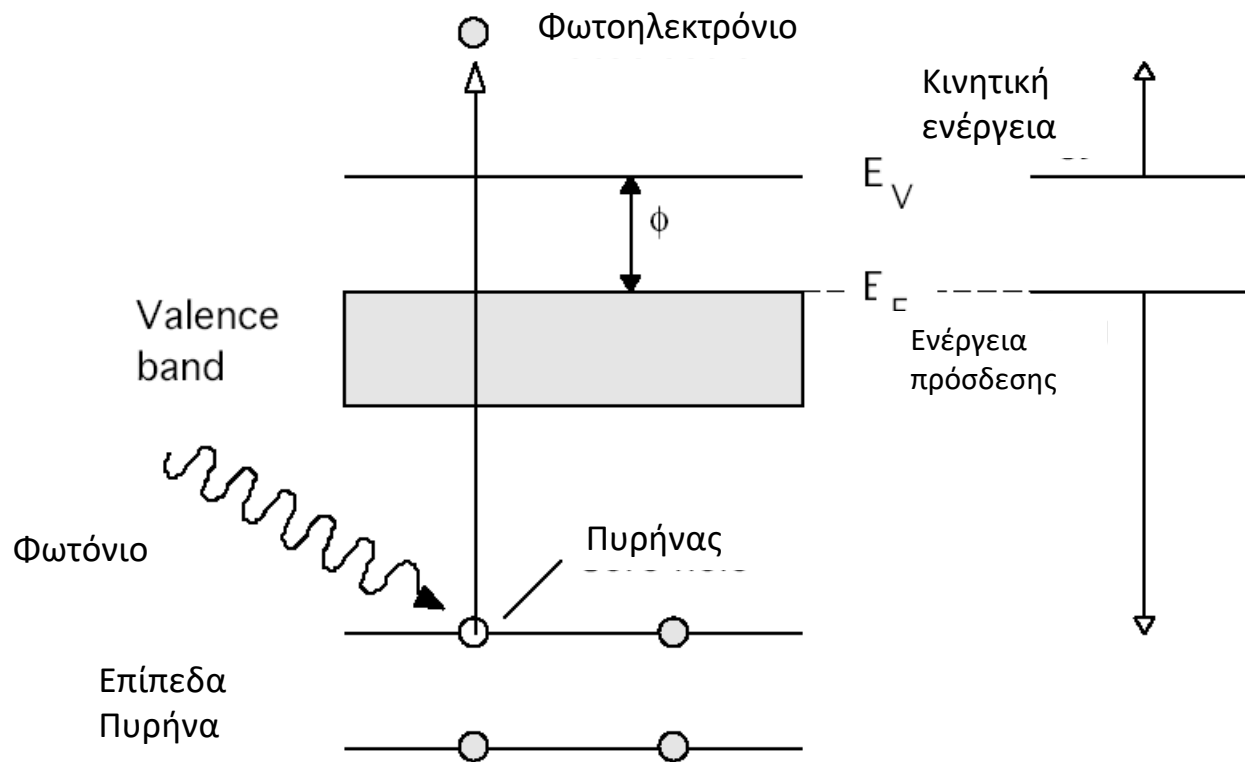
Όνομα	ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
Μέθοδοι	XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), Auger Spectroscopy, UPS (UV photoelectron spectroscopy)
Αισθητήρας	Φωτόνια (x-rays, UV)
Σήμα	Ηλεκτρόνια
Πληροφορία	Σύσταση και μοριακό περιβάλλον
Δείγμα	Οποιοδήποτε μπορεί να αντέξει κενό
Αρχή	Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο(Einstein)
Βάθος	100 Å
Διακριτική Ικανότητα	μm^2
Ευαισθησία	1% λάθος
Σχετικό κόστος	Πολύ ακριβό

- a) Photograph of a contemporary ESCA instrument
- b) Schematic diagram of a monochromatized ESCA instrument.





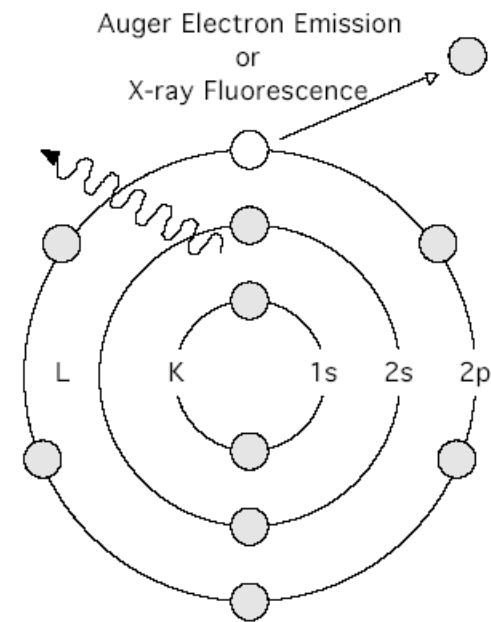
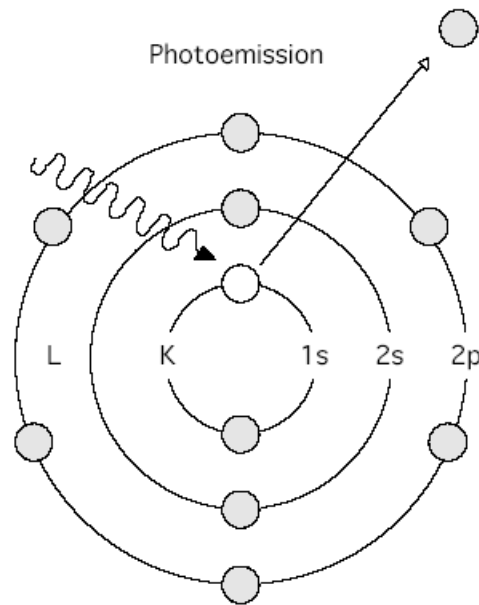
Διαδικασία φωτοεκπομπής





Pierre Auger

What is fate of core hole?

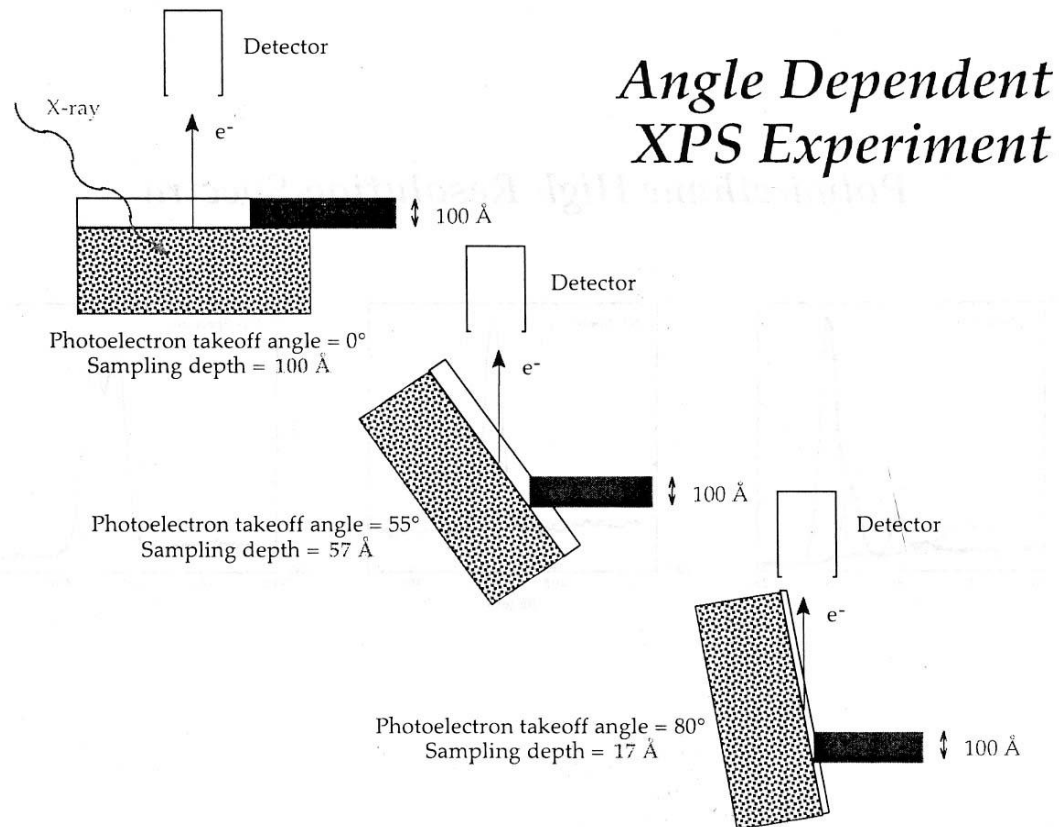


- Auger electron emission - basis of Auger electron spectroscopy (AES)
- X-ray fluorescence



Σάρωση βάθους

- Στο ESCA και στις λοιπές τεχνικές μπορούν να γίνουν περισσότερο ευαίσθητες ως προς την επιφάνεια αλλάζοντας τη γωνία της ακτίνας

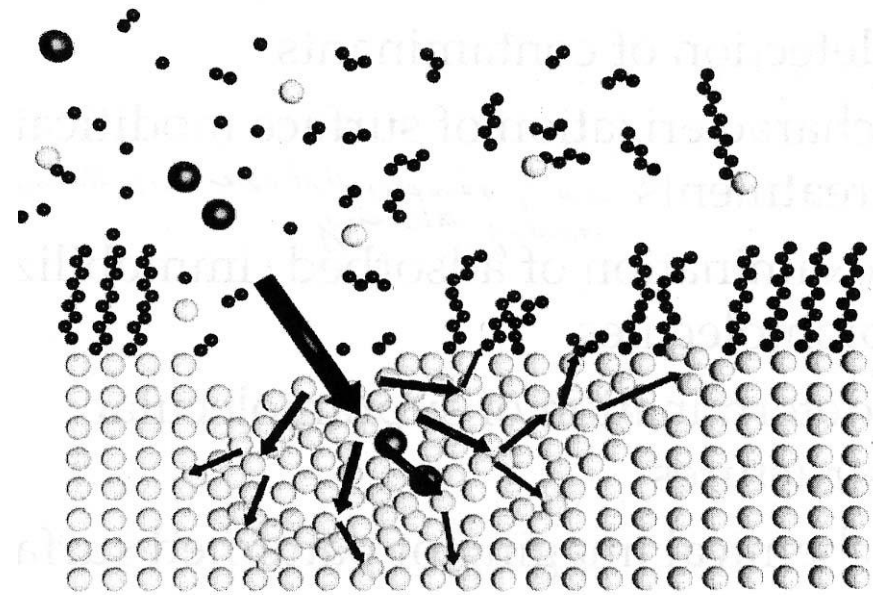
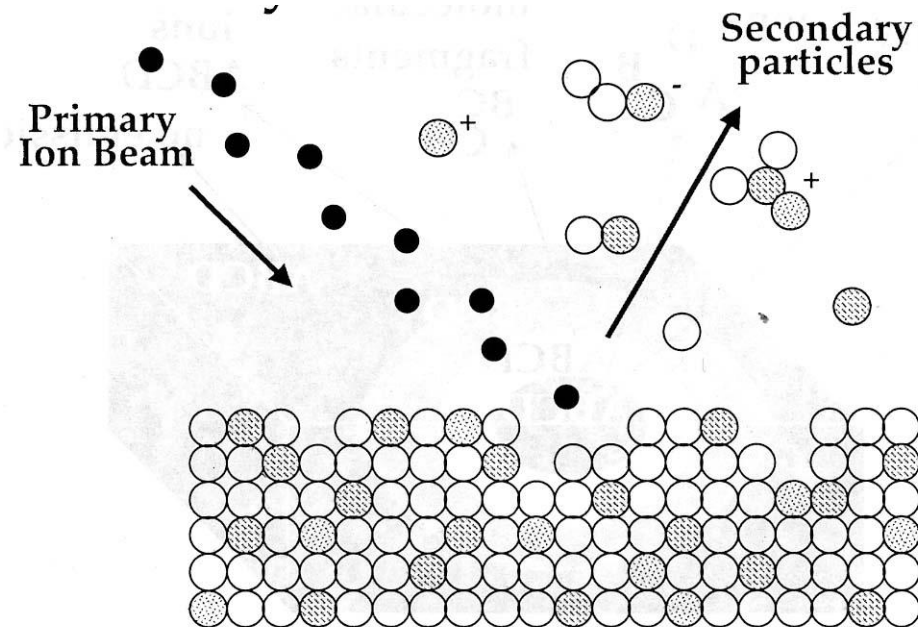


Όνομα	Secondary Ion Mass Spectroscopy, ToF-SIMS
Μέθοδοι	στατικό και δυναμικό, δευτερεύων ηλεκτρόνιο
Αισθητήρας	Ιόντα (Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , C_{60}^+ , etc.), keV
Σήμα	Δευτερεύοντα Ιόντα(από το δείγμα)
Πληροφορία	Σύσταση και μοριακό περιβάλλον
Δείγμα	Οποιοδήποτε μπορεί να αντέξει κενό
Αρχή	Ο βομβαρδισμός των ιόντων απελευθερώνει δευτερεύοντα σωματίδια από την επιφάνεια (ανιχνεύουν δευτερεύοντα ιόντα για υπολογισμό μάζας)
Βάθος	10 Å (σε δυναμική μέθοδο)
Διακριτική Ικανότητα	λιγότερο από 1 μm^2
Ευαισθησία	“πολύ υψηλή”
Σχετικό κόστος	Ακριβή
Λοιπές πληροφορίες	Μπορεί να διαχωρίσει ισότοπα Μέθοδοι απεικόνισης Ανιχνευτές ToF οδηγούν σε ανίχνευση μάζας με μεγάλη ακρίβεια

SIMS



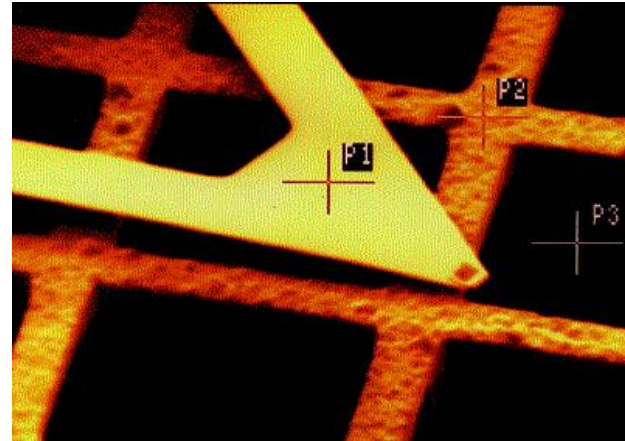
Είναι μια καταστρεπτική (βάση σχεδιασμού) τεχνική...





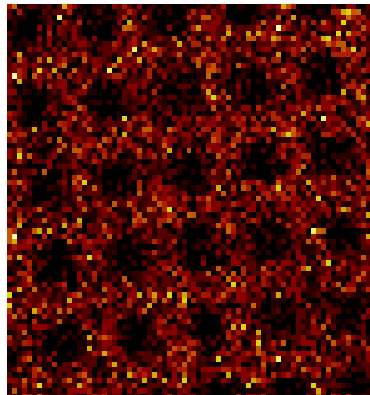
Απεικονιστικές μέθοδοι για ESCA και SIMS

Εικόνα Auger γέφυρας AFM πάνω από ανόργανο μοτίβο – οποιοδήποτε σημείο της εικόνας μπορεί να επιλεγθεί για μεγαλύτερη ανάλυση

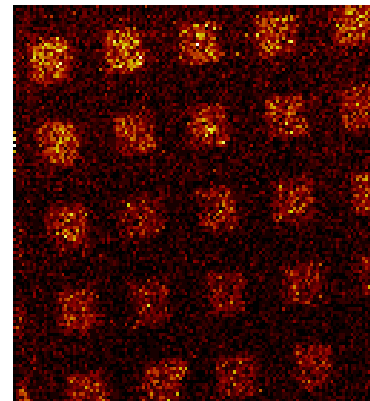


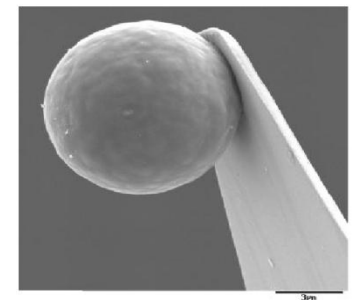
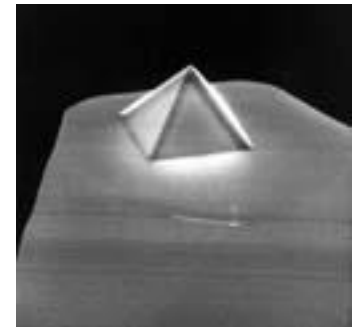
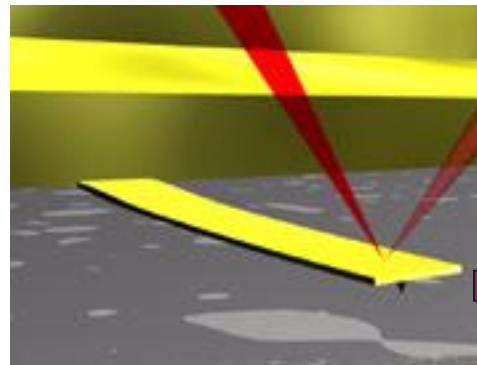
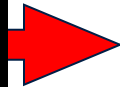
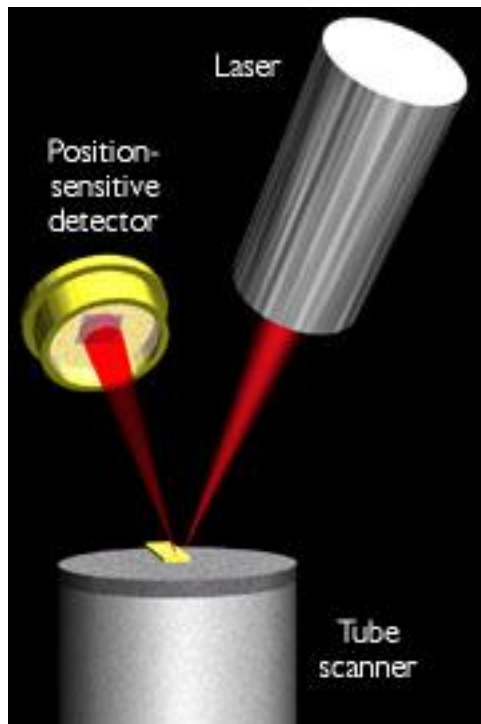
Τετράγωνα ινοβλαστών σε υπόβαθρο PEO

CH_3O^+ εικόνα ιόντων

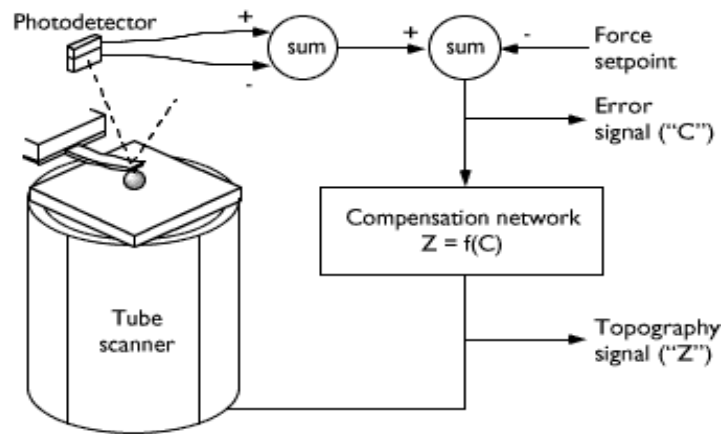


CN^- εικόνα ιόντων





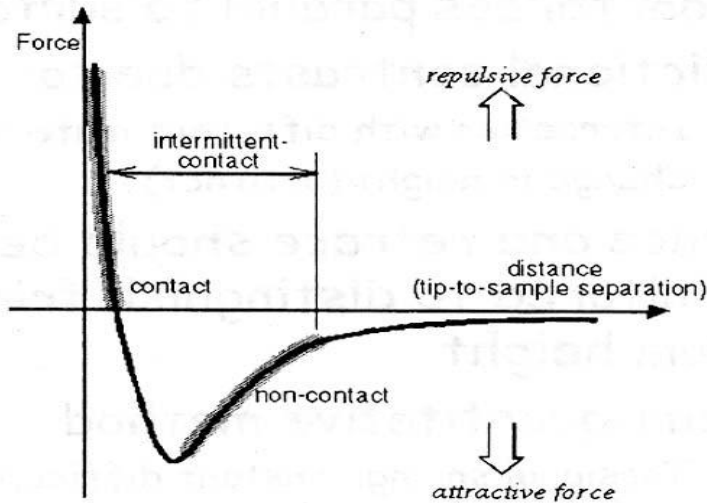
Πρέπει να «κλείσει» ο βρόγχος ελέγχου για να διατηρηθεί το σήμα



AFM

Θα μελετήσουμε την τεχνική AFM επειδή χρησιμοποιείται ευρέως.

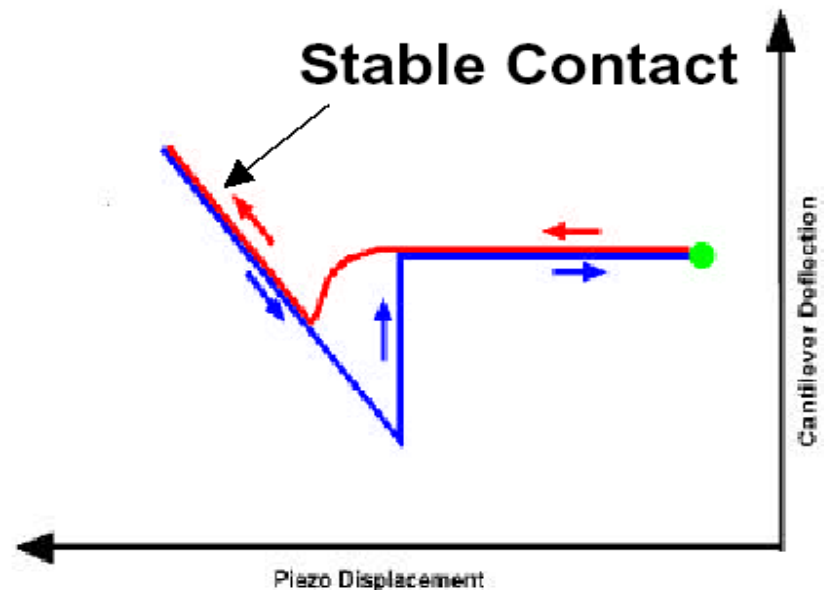
Lennard-Jones:



Επομένως κάποιος μπορεί να προσδιορίσει με σιγουριά την ακίδα «σε επαφή» με την επιφάνεια.

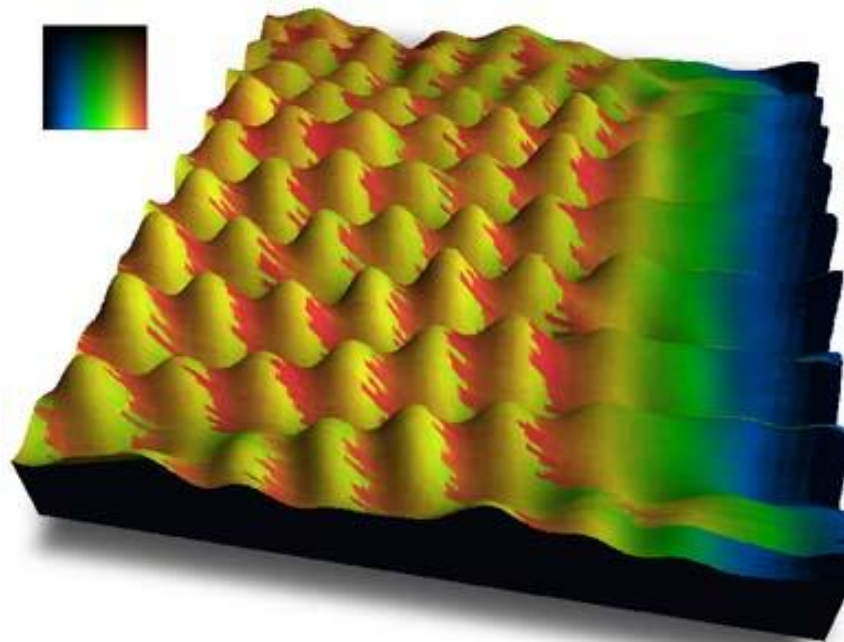
Βασικές μέθοδοι AFM: επαφής, μη – επαφής, δύναμη προσκόλλησης, πλευρική δύναμη.

Η θεωρία DVLO χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιήσει τα δεδομένα της «καμπύλης δύναμης».





Φωτογραφία τοπογραφίας



2.5 x 2.5 nm Φωτογραφία τοπογραφίας και τριβής highly oriented pyrolytic graphic (HOPG). Τα βουναλάκια αντιπροσωπεύουν την τοπική ατομική αυλάκωση ενώ ο χρωματισμός αντιπροσωπεύει τις πλάγιες δυνάμεις στην ακίδα.



AFM – Προσοχή!

- Υπάρχει μεγάλη τάση να «βλέπουμε αυτό που θέλουμε» στις φωτογραφίες AFM, αν και οι πολλαπλοί χρήστες βοηθούν να μειωθούν οι ερμηνείες. Αυτή η τεχνική έχει τους παρακάτω περιορισμούς:
- μόλυνση της ακίδας,
- μη γραμμικότητα και τάσεις,
- οι ακίδες σπάνια χαρακτηρίζονται από σταθερές και γεωμετρία,
- artifacts (double tip),
- τοπογραφία/ περιέλιξη της πλάγιας δύναμης,
- “κοντόφθαλμη τεχνική”.



Etc: ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

- ▶ **Sum Frequency Generation (SFG):** Χρησιμοποιείται μη γραμμική διέγερση σε κάθε ασυμμετρία (π.χ. αλληλεπίδραση) για να συλλεχτούν δεδομένα IR και Raman. Έχει ευαισθησία μίας στοιβάδας και δίνει πληροφορίες για τον προσανατολισμό.
- ▶ **Multiphoton Techniques:** Αυξημένη ανάλυση βάθους και διείσδυση σε μεγαλύτερο βάθος στον ιστό με καλύτερη αναλογία σήμα/θόρυβος. Όχι με έμφυτη ειδίκευση στο βάθος – αν και μπορεί να εφαρμοστεί σε μεμβράνες και επιφάνειες αλληλεπίδρασης (δηλ. fluorescence correlation spectroscopy).
- ▶ **Evanescant wave techniques:** Δημιουργεί διέγερση ειδική σε κάθε επιφάνεια (π.χ. TIRF) ή συλλέγει πληροφορίες από την κοντινότερη επιφάνεια (π.χ. SPR) χρησιμοποιώντας ένα κύμα. Πολύ χρήσιμ για μελέτες δέσμευσης ή προσρόφησης με τα βιολογικά συστήματα.

Αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών και επιφανειών



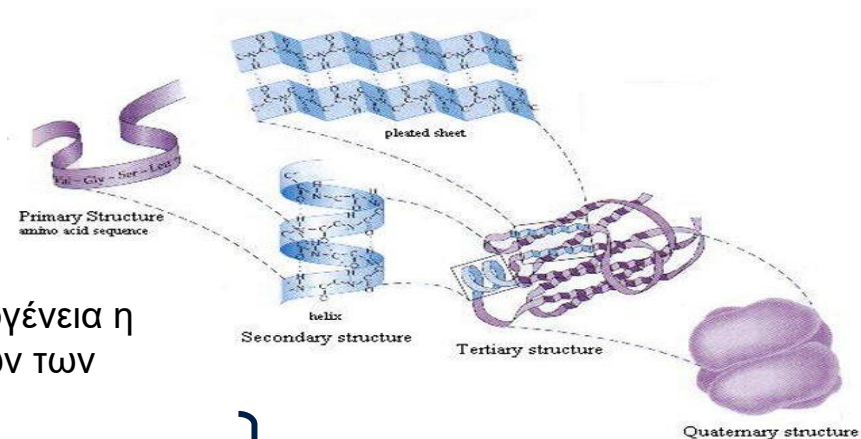
Περίληψη

1. Οι επιφάνειες των υλικών έχουν μοναδικές ιδιότητες που τις περιγράφουν:
 - Πλεόνασμα ελεύθερης ενέργειας,
 - Ατομική/Μοριακή σύσταση,
 - Χημική σύσταση,
 - Τοπογραφία.
 2. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για χαρακτηρισμό συγκεκριμένων επιφανειών – οι κυριότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται για τα βιοϋλικά είναι:
 - Γωνίες επαφής,
 - ESCA / SIMS,
 - SPM (AFM, etc).
- ▶ Αυτές οι τεχνικές δίνουν πληροφορίες για τις ενέργειες των επιφανειών, την ατομική και μοριακή σύσταση, τη χημεία επιφανειών και την τοπογραφία.



Δομή πρωτεϊνών

- ▶ Οι πρωτεΐνες αποτελούνται από διακριτούς δομικούς λίθους (αμινοξέα) τα οποία δομούνται σε ιεραρχικές δομές.



Η πλάγια αλυσίδα των αμινοξέων παρουσιάζει ετερογένεια η οποία εμφανίζεται και στο χαρακτήρα των επιφανειών των πρωτεϊνών:

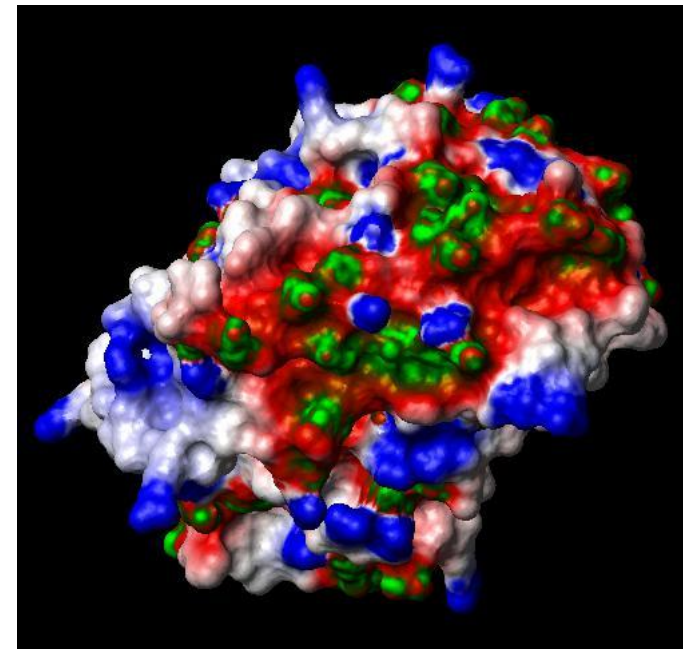
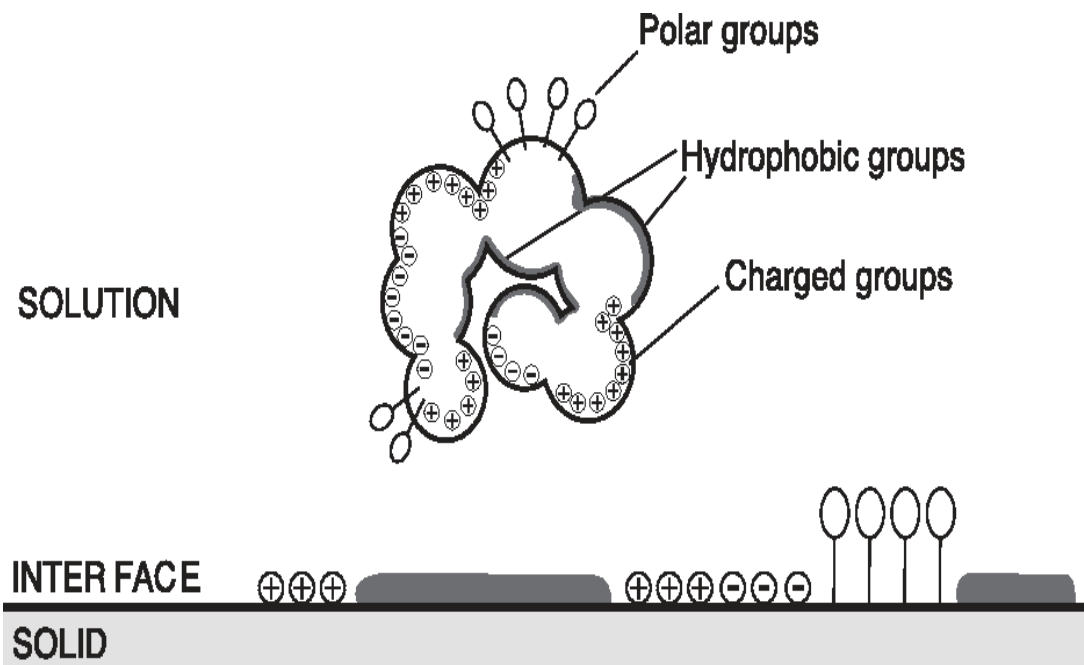
- φορτισμένα (όξινα / βασικά)
- μη φορτισμένα πολικά
- μη φορτισμένα μη πολικά

} “υδρόφιλα”

} “υδρόφοβα”



Πεδία επιφανειών και πρωτεϊνών



B.D. Ratner, A.S. Hoffman, Biomaterials Science, 2nd Edition: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.

Å. Rosengren, "Cell-protein-material Interactions on Bioceramics and Model Surfaces," undefined, 2004.

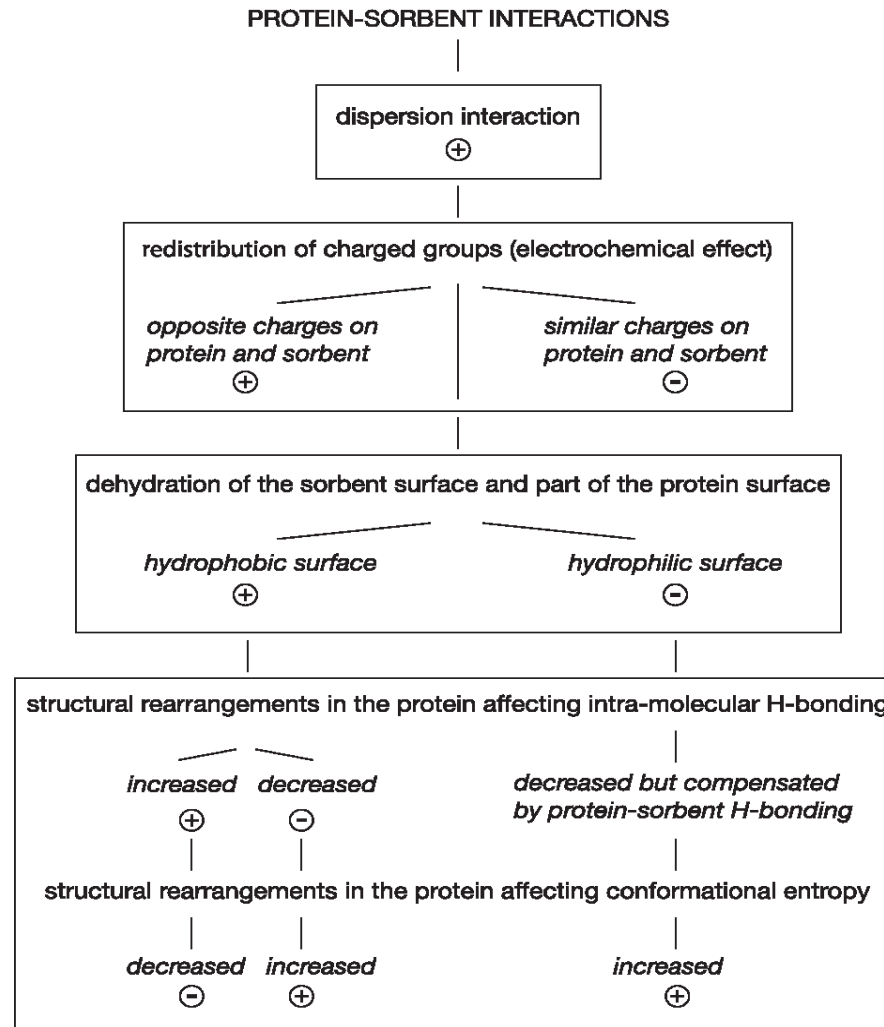


Μέθοδοι προσρόφησης

- ▶ **Προσρόφηση** είναι η διεργασία διαχωρισμού (κυρίως αραίων) μιγμάτων βασιζόμενη στην ιδιότητα ορισμένων πορωδών στερεών σωμάτων (προσροφητές) να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνειά τους (φυσικά ή χημικά) διάφορα συστατικά του μίγματος
- ▶ **Απορρόφηση** είναι όταν το διάλυμα εισχωρεί στο υλικό.



Πρωτεϊνική προσρόφηση

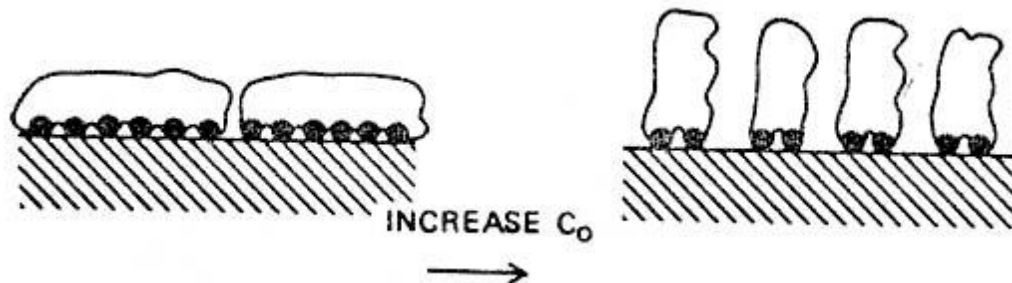
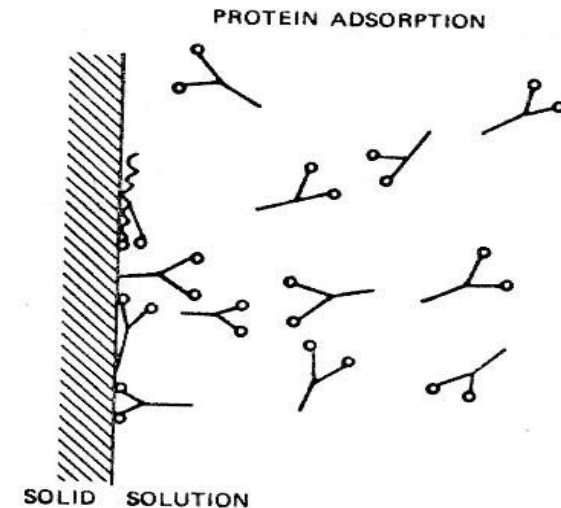


Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός μπορεί να επηρεάσει την πρωτεϊνική δράση!

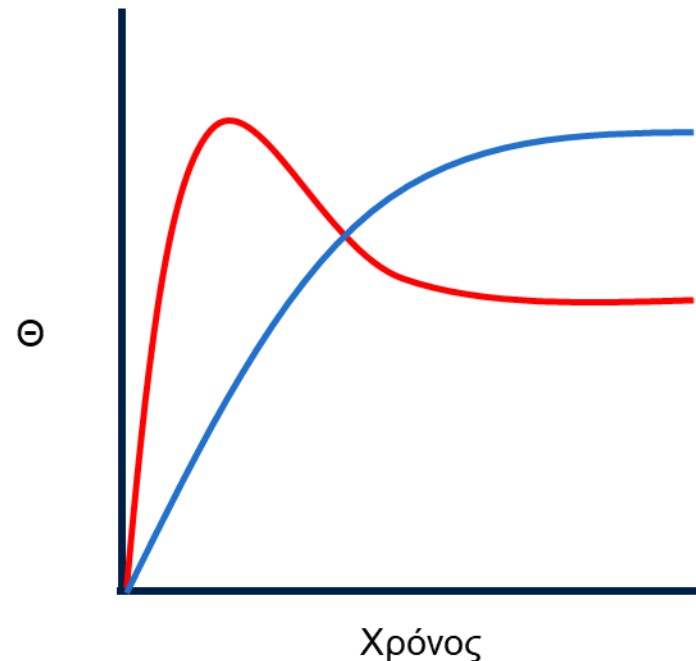
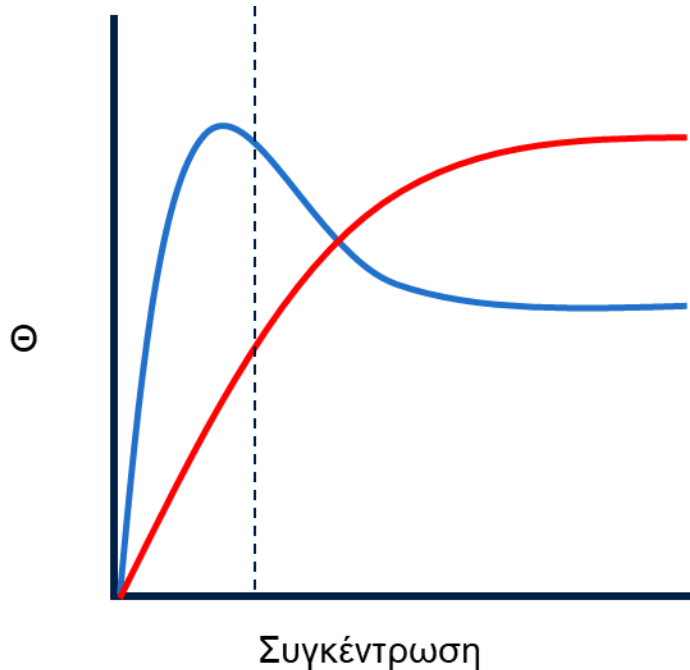
Η προσρόφηση μπορεί να περιορίσει τον προσανατολισμό της πρωτεΐνης στην επιφάνεια.

Μια δυναμική αναδόμηση μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στον προσανατολισμό.

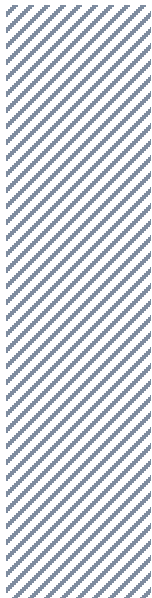


Ανταγωνιστική προσρόφηση

- Η ανταγωνιστική προσρόφηση σε μείγματα πολλών στοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στη σχετική συγκέντρωση επιφάνειας σε συνάρτηση με την ενεργή μάζα και με το χρόνο.
- Η παροδική ανταγωνιστικότητα είναι γνωστή σαν «φαινόμενο Vroman» .

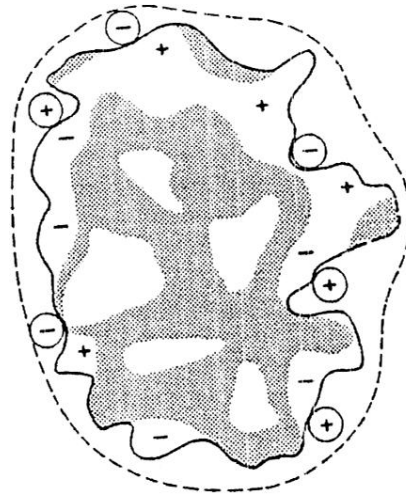


Ανταγωνιστική προσρόφηση



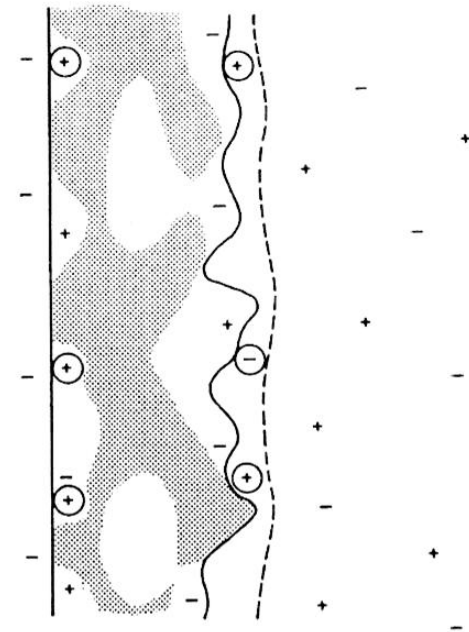
Επιφάνεια

+



Πρωτεϊνικό διάλυμα

=



Νέα επιφάνεια

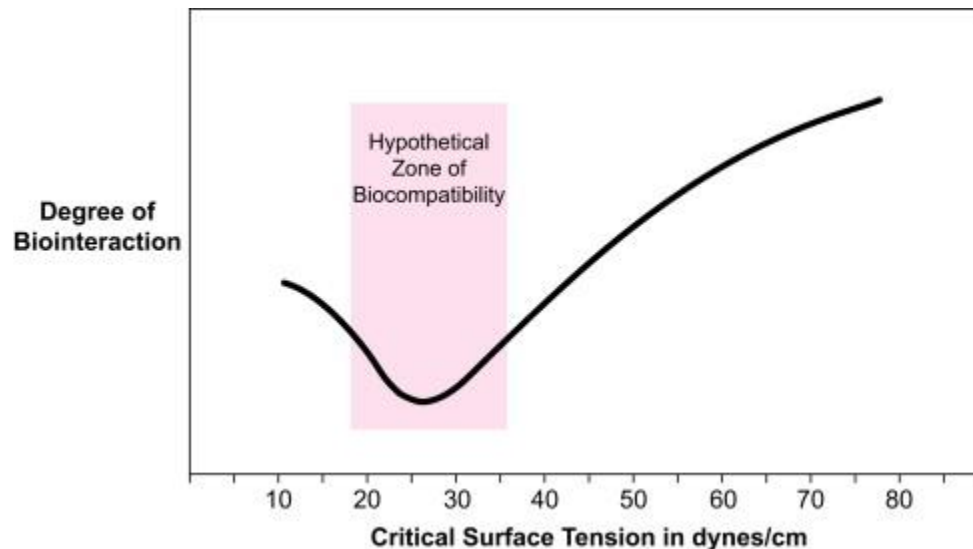


Ιστορική αναδρομή

- ▶ Από παλιά είχε παρατηρηθεί ότι το αίμα έπηζε πιο γρήγορα στο αρνητικά φορτισμένο γυαλί σε σχέση με το υδρόφοβο γυαλί ή με τα πολυμερή.
- ▶ Αυτό το φαινόμενο αρχικά αποδόθηκε σε μια απλή σχέση μεταξύ φορτίων μέχρι το 1960. Η ιδέα ήταν ότι οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες ελαχιστοποιούσαν τους χρόνους πήξεως με τρόπο που έμοιαζε με τη δράση της αρνητικά φορτισμένης ηπαρίνης, ένα αντιπηκτικό.
- ▶ Οι πρωτεΐνες έχουν ένα συνολικά αρνητικό φορτίο και επομένως αποφεύγουν τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες.
- ▶ Η ανακάλυψη των ιδιοτήτων της πήξεως πάνω σε επιφάνειες άφησε κάποιες αμφιβολίες για αυτή τη θεωρία. Αποδείχτηκε ότι ενεργοποιείται ο “Hageman Factor” και τελικά αυτός οδηγεί σε πήξη του αίματος.



Υπόθεση χαμηλής κρίσιμης επιφανειακής ενέργειας



“Biointeractions - an overview | ScienceDirect Topics.”

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/biointeractions>

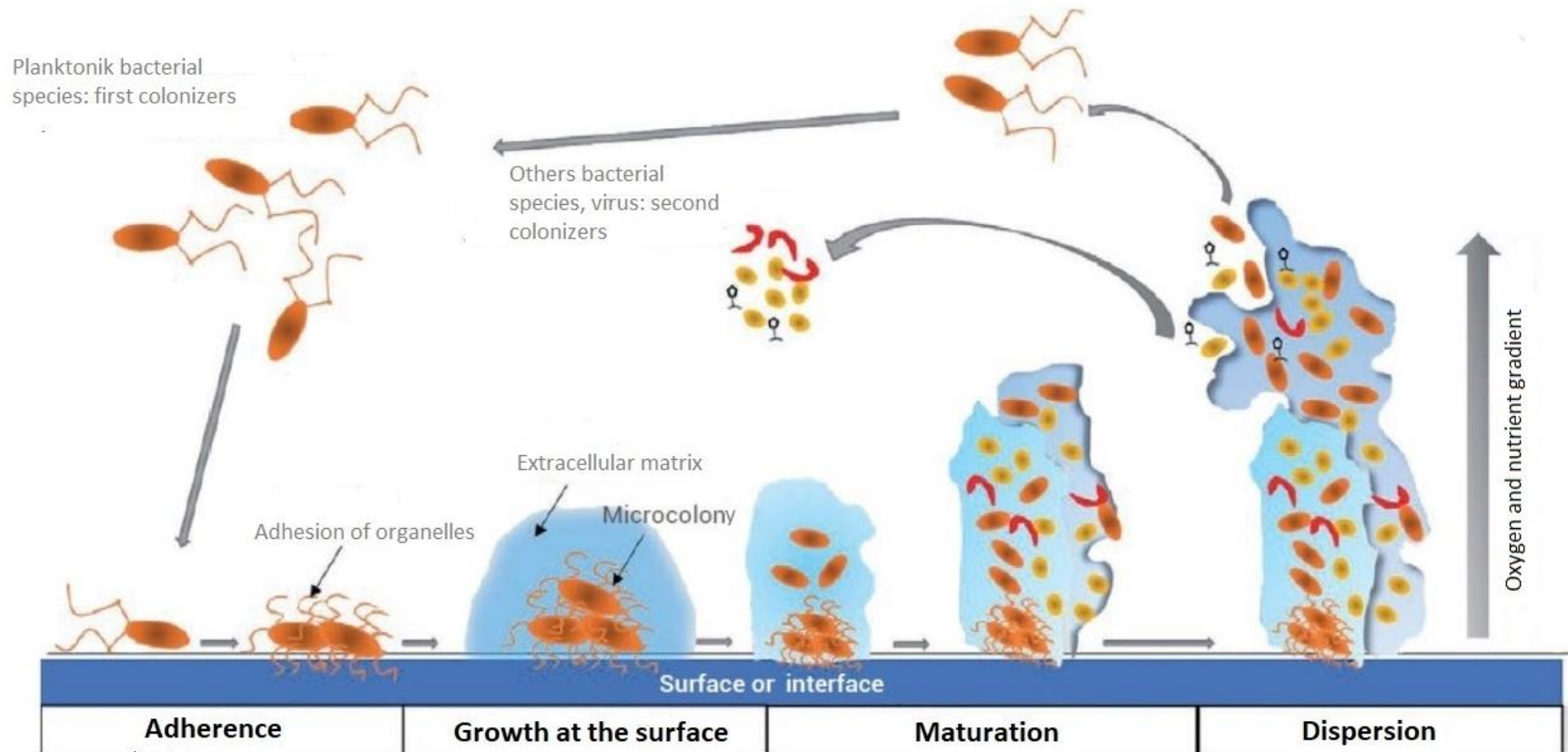


Surface ↔ Free Energy ↔ Interfacial

- ▶ Ο Lyman υποστήριζε ότι οι ελεύθερες ενέργειες στις επιφάνειες (και όχι η σημαντική επιφανειακή ενέργεια) οδηγούν στην προσρόφηση των πρωτεϊνών και επομένως στη βιολογική ενεργοποίηση (όπως στην περίπτωση του παράγοντα Hageman). Επομένως, επιφάνειες με υψηλό φορτίο είναι λιγότερο βιοσυμβατές. Παραδείγματα είναι η ενεργοποίηση του γυαλιού και του αίματος.
- ▶ Ο Andrade υποστήριζε ότι η ελεύθερη ενέργεια μιας αλληλεπίδρασης πολυμερούς – νερού είναι αυτή που καθορίζει την προσρόφηση των πρωτεϊνών – έτσι ώστε το στερεό να μετατρέπεται όλο και περισσότερο σε νερό το οποίο είναι και περισσότερο βιοσυμβατό.
- ▶ Ο Vogler πρότεινε μια επέκταση των ενεργειών ελεύθερης ενέργειας. Η προσρόφηση των πρωτεϊνών γίνεται με διαμεσολάβηση του νερού στην επιφάνεια αλληλεπίδρασης. Η «ζώνη βιοσυμβατότητας» του Baier υπάρχει στο όριο μεταξύ υδρόφοβων και υδρόφιλων υλικών (ακόμα δεν είμαστε σίγουροι για τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης θεωρίας...)

Παράδειγμα: πρόσφυση βιοϋλικών

- Τα βακτήρια εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες των επιφανειών για να βρουν στήριγμα – κατόπιν επισκευάζουν την επιφάνεια!



[1]“Biofilm formation diagram,” France Organo Chimique, Jun. 18, 2019.
<https://franceorganochimique.fr/en/schema-formation-biofilm>.



Βιοαντιδράσεις – γρήγορες και αργές

9 διαφορετικά υλικά:

- ▶ Πολυαιθυλένιο
- ▶ Υδροξυαπατίτης
- ▶ Πολυουρεθάνη
- ▶ Σιλικόνη
- ▶ pHEMA
- ▶ PTFE (Gore-tex)
- ▶ Πυρολυτικός άνθρακας
- ▶ Χρυσό
- ▶ Τιτάνιο

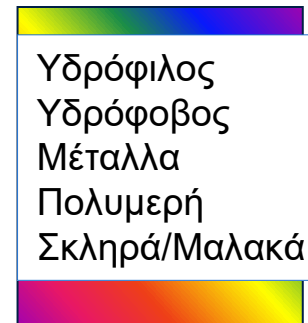
Εμφύτευμα σε
μαλακό ιστό:

Γρήγορη αντίδραση:

- Διαφορική πρωτεϊνική προσρόφηση
- Διαφέρει η ενεργοποίηση του ξενιστή

Αργή αντίδραση:

- Ινώδης σχηματισμός



Το ίδιο αποτέλεσμα!



Βιβλιογραφικές αναφορές

- J. Park and R.S. Lakes, Biomaterials an Introduction, 3rd Edition, Springer, New York, 2007.
- B.D. Ratner, A.S. Hoffman, Biomaterials Science, 2nd Edition: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
- Biomaterials, Edited by J.Y. Wang and J.D. Bronzino, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- Patric Tresco, Biomaterials course, University of Utah, 2010
- Materials Science and Engineering - An Introduction, 4th Ed, WD Callister, Jr.
- www.en.citizendium.org
- www.substeck.com
- www-3.unipv.it